

Ə.B.Əliyev

Ümumi kimya

Universitet tələbələri üçün dərslik

Azərbaycan Respublikası
Təhsil Nazirliyi tərəfindən
təsdiq edilmişdir

Bakı – 2005

* 54
264

Əli Binnət oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor

Elmi redaktor : BDU-nun « Ümumi və qeyri-üzvi kimya»
kafedrasının müdiri, k.e.d., prof. M.B.Babanlı

R ə y ç ı l ər : BDU-nun « Ümumi və qeyri-üzvi kimya»
kafedrasının professoru, k.e.d T.N.Quliyev, AMİU-nun «Kimya»
kafedrasının dosenti, k.e.n. İ.K.Məhəmmədov

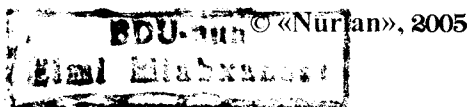
Dərslik 11 fəsildən ibarətdir. Burada kimyəvi anlayışlar və kimyanın əsas qanunları, atomun quruluşu, kimyəvi rabitə, molekullararası qarşılıqlı təsir, kimyəvi proseslərdə enerji hadisələri və reaksiyaların getmə mümkünlüyü, kimyəvi kinetika, məhlullar, heterogen dispers sistemlər, oksidləşmə-reduksiya prosesləri, elektrokimyəvi proseslər, metallar və ərintilər haqqında müfəssəl məlumat verilir.

Yenidən işlənmiş və təkmilləşdirilmiş nəşr.

1802000000

N – 098 – 2005

Qısfli nəşr



Ön söz

Bildiyimiz kimi XXI əsr «Bilik» əsridir. Çağdaş dövrdə elmin, texnikanın və qabaqcıl texnologiyanın bütün uğurları xalq təsərrüfatında tətbiq olunur. Kimya müasir cəmiyyətin inkişafına, tərəqqisinə xidmət edən elm sahələrindəndir. Hazırda xalq təsərrüfatının kimyalaşdırılması prosesi yüksək sürətlə gedir. Kimyalaşdırma yalnız kimya sənayesinin inkişaf etdirilməsini deyil, eləcə də kimyəvi məhsullar, proseslər və metodlardan xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində kənd təsərrüfatında, metallurgiyada, tibbdə və məişətdə elmi cəhətdən əsaslandırılmaqla düzgün istifadə olunmasını nəzərdə tutur. Hazırda insan fəaliyyətinin elə bir sahəsi yoxdur ki, orada kimyanın bu və ya digər məhsulundan istifadə edilməsin. Deməli, həyatımızı kimyasız təsəvvür etmək olmaz.

Hazırda kimyəvi məhsullara bir qismi əsas inşaat materialı olan ağacı əvəz edir. Bir çox maşın hissələri məhz kimyəvi maddələrdən hazırlanır. Kənd təsərrüfatında kimyəvi maddələr həm ziyanvericilərə qarşı, həm də məhsuldarlığı artırmaq üçün geniş istifadə olunur. Orqanizmdə mikroelementlərin kəşfi, onların biokimyəvi və fizioloji proseslərdə rolunun müəyyənəşdirilməsi bilavasitə kimya ilə bağlıdır.

Elm və texnikanın inkişafı kimyaçılar qarşısında yeni, təbiətdə məlum olmayan maddələrin, materialların alınması məsələsini qoyur. Yeni maddələrin - yüksəkkeçirici, yarımkeçirici və dielektrik materialların istehsalı elektrotexnikanın və radiotexnikanın inkişafına təkan verdi.

Polimer materialların istehsalı böyük sürətlə inkişaf edir. Bu materiallar sənayenin hər bir sahəsində tətbiq olunur. Kimya raket texnikası və kosmonavtikanın inkişafında böyük rol oynayır. Raket yanacağının alınması və onlar üçün oksidləşdiricilərin istehsalı, bundan əlavə, süni peyklər və kosmik gəmilərdə istifadə olunan süni materialların istehsalı insanların kosmosa çıxmasını təmin etdi.

Filizlərin çıxarılmasında, metal səthlərinin təmizlənməsində, metal səthinə başqa örtüklərin çəkilməsində ağır mexaniki işləri kimyəvi maddələrin tətbiqi asanlaşdırır və əmək məhsuldarlığını artırır. Korroziyaya qarşı mübarizədə, metal və ərintilərin saxlanması, cihaz və qurğuların möhkəmləndirilməsində kimyanın rolu əvəzsizdir.

Çağdaş dövrün tələbləri təbii birləşmələrin, xammalın, materialların, yanacağın, enerjinin istifadəsini köklü surətdə dəyişməyi

zəruri edir. Burada, xammalın çıxarılmasından kompleks işlənməsinə qədər və son məhsulun istifadəsi nəzərdə tutulur. Prosesin material və enerji tutumunun araşdırılması, yanacağı, enerjinin, xammalın və materialların iqtisadi cəhətdən səmərəli istifadəsi əsas məsələlərdən biri kimi qarşıya qoyulur.

Kimya təhsil sisteminə də əsas yerlərdən birini tutur. Hazırladığım dərslik kimya və kimya-texnologiya ixtisası üzrə təhsil alan universitet tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur. Əvvəlki dərsliyə nisbətən burada materialların ardıcılığı dəqiqləşdirilmiş, bir çox bölmələr yenidən işlənmiş və yeni məlumatlarla daha da zənginləşdirilmişdir.

Kimya fənni səciyyəvi xüsusiyyətlərə malikdir. Siz bu dərslikdə kimya elminin məzmun və mahiyyətini, inkişaf və gələcək uğurlarını bir kurs halında görəcəksiniz. Buna baxmayaraq bu dərslikdə kimya fənni haqqında hərtərəfli məlumat vermək bir məqsəd kimi qarşıya qoyulmamış, ümumi kimyadan bir elm kimi proqram həcmində bəhs edilməsi nəzərdə tutulmuşdur.

BDU-nun «Ümumi və qeyri-üzvi kimya» kafedrasının müdiri k.e.d., prof. M.B.Babanlıya, həmin kafedranın professoru, k.e.d. T.N.Quliyevə, və AMİU-nun kimya kafedrasının əməkdaşları - k.e.n., dosentlər Ş.S.Əhməd, İ.K.Məhəmmədov və N.M.Babayevə minnətdarlıq edir, təklif və qeydlərini göndərəcək oxuculara əvvəlcədən təşəkkürümü bildirirəm.

Ə.B.Əliyev

Kimya fənni. Materiya və maddə

Kimya fənni fizika, biologiya və geologiya ilə yanaşı, təbiəti öyrənən elmdir. Biz təbiətdə müxtəlif cisimlərə və təbii hadisələrə rast gəlirik. Bu müxtəliflikdə müəyyən bir vahidət vardır ki, bu da dünyanın maddiliyindən irəli gəlir.

Təbiətdə bizi əhatə edən hər nə varsa, şüurumuzdan asılı olmayaraq mövcud şəkildə materiya anlayışı ilə ümumiləşir. Materiyanın varlıq formalarından biri hərəkətdir. Materiyaşız hərəkət olmadığı kimi hərəkətsiz də materiya yoxdur. Materiyanın hərəkəti dedikdə sadəcə yerdəyişmədən başlayaraq, təbiətdə baş verən bütün proseslər nəzərdə tutulur. Cisimlərin qızması və soyuması, işığın şüalanması, elektrik cərəyanı, kimyəvi çevrilmələr və nəhayət canlı orqanizmlərdə baş verən mürəkkəb proseslər, həmçinin sosial proseslər materiyanın müxtəlif hərəkət formalarıdır. Materiya və onun hərəkəti itmir, heçdən yaranmır, lakin arası kəsilmədən dəyişikliyə uğrayaraq bir formadan başqa formaya keçir. Məsələn, mexaniki hərəkət nəticəsində istiliyin alınması, istiliyin hesabına kimyəvi çevrilmələrin baş verməsi, kimyəvi çevrilmələr nəticəsində elektrik cərəyanının yaranması və s. Bütün bu çevrilmələr sübut edir ki, hərəkətin müxtəlif formaları arasında müəyyən bir vahidət, sıx əlaqə vardır və onların heç biri təcrid olunmuş şəkildə mövcud deyil.

Kimya bir elm kimi materiyanın kimyəvi hərəkət formasından bəhs edir. Maddə forma və tərkib etibarilə dəyişsə, belə çevrilmələrə hərəkətin kimyəvi forması və ya kimyəvi reaksiya deyilir. Məsələn, dəmirin paslanması, metalların turşularda həll olması və s. Kimyəvi çevrilmələr nəticəsində müxtəlif maddələr əmələ gəlir ki, bunlar da xassə və tərkib etibarilə ilkin maddələrdən fərqlənir. Maddələrin çevrilmələri istilik, işıq və elektrik enerjisinin xaric olması, yaxud udulması ilə gedir. Beləliklə, kimya maddələrin tərkib və xassələrindən, onların çevrilmələrindən və bu çevrilmələr zamanı baş verən qanunauyğunluqlardan bəhs edən elmdir. Kimyəvi çevrilmələr nəticəsində fiziki hadisələrin baş verməsi, canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyəti prosesində müxtəlif birləşmələrin əmələ gəlməsi göstərir ki, kimya elmi fizika və biologiya ilə əlaqədardır. Məhz bu səbəbdən də

kimyanın yeni sahələri yaranmışdır. Bunlardan fiziki kimya, biokimya, geokimya, aqrokimya və kosmokimyanı göstərmək olar. Fiziki kimyanın inkişafı nəticəsində elektrokimya, kolloid kimya, fotokimya və s. elm sahələri əmələ gəlmişdir. Məhz bu baxımdan materiyanın təbiətlə əlaqədar formaları arasında mövcud obyektiv vəhdəti – cəlbəlaşmanı təşkil edən nöqtələrdə gələcək elmi kəşflərin potensialı haqqında F.Engelsin vaxtilə uzaqgörənliklə söylədiyi fikir kimya elminin indiki inkişafı nəticəsində sübuta yetirilmişdir.

Təbiətdə hər nə varsa, onlar forma, ölçü, rəng və başqa əlamətlərinə görə fərqlənən müxtəlif cisimlərdən ibarətdir. Məsələn, sınaq şüşəsi və stəkan ölçü və forma etibarilə müxtəlif olan fiziki cisimlərdir. Bununla belə onlar eyni maddədən-şüşədən hazırlanmışdır. Beləliklə, cisim, maddə və materiya prinsip etibarilə bir-birindən fərqləndiyi kimi, həm də bir-biri ilə ayrılmaz surətdə əlaqədardır. Bunlar fasiləsiz dəyişilir ki, bu da ən geniş mənada hərəkət adlanır.

Materiya özünü əsasən, iki formada təzahür etdirir: maddə və sahə. Maddə materiyanın konkret təzahür forması kimi sükunət kütləsinə malik olan kiçik hissəciklərdən ibarətdir. Hissəciyin sükunəti dedikdə, onun öz yerini mexaniki surətdə dəyişməməsi başa düşülməlidir.

Sahə (elektromaqnit sahəsi, nüvə sahəsi və s.) müasir anlayışa görə, sükunət kütləsinə malik olmayan kvant selindən-fotonlardan ibarətdir. Foton-görünən və görünməyən işıq şüalarının (elektromaqnit dalğalarının), eləcə də rentgen və qamma şüalarının enerji kuantıdır. Fotonun enerjisi şüalanma tezliyindən asılıdır.

Fotonun sükunət kütləsinin olmamasına baxmayaraq, o da maddə hissəcikləri kimi maddidir. Odur ki, foton ikili təbiətlidir: həm hissəcik, həm də dalğa xassəsi daşıyır. Fotonun sürəti işıq sürətinə yaxındır. Qeyd etmək lazımdır ki, istənilən maddi hissəciyin sürətini işıq sürətinə yaxınlaşdırmaq olar, lakin bu sürəti əldə etmək mümkün deyildir.

Kvant mexanikasına görə maddənin elementar hissəcikləri həm də dalğa xassəsinə malikdir. Bu ikili təbiətlilik sahəyə də xas olan xüsusiyyətdir. Bununla belə, maddə və sahə anlayışı eyni mənə daşımır. Lakin maddənin hissəcikləri arasında yaranan qarşılıqlı təsir sahə vasitəsilə əldə edildiyindən, bunların arasında daxili əlaqə vardır və müəyyən şəraitdə sahə ilə maddə bir-birinə çevrilə bilər. Məsələn, elektron ilə pozitron toqquşduqda bu hissəciklərin annihilyasiyası (latınca annihilatio sözündən olub, məhv olma, yox olma anlamını verir)

nəticəsində onlar iki (bəzən də üç) qamma-kvanta (fotona) çevrilir. Şəraitdən asılı olaraq əks proses də gedə bilər. Bu isə fotonun enerjisinin elektron və pozitronun əmələgəlmə enerjisindən artıq olduğu halda mümkündür; enerjinin artıq miqdarı əmələ gələn hissəciklərin kinetik enerjisinə çevrilir. Buna misal Vilson kamerasında qamma-şüaların təsirindən elektron-pozitron cütünün yaranması göstərilə bilər.

Maddənin kütləsi ilə enerjisi arasında müəyyən asılılıq vardır. Hələ 1899-1901-ci illərdə Moskva universitetinin professoru P.N. Lebedev işığın təzyiqini ölçmüş və bununla da onun enerjisi ilə kütləsi arasında kəmiyyət asılılığını müəyyən etmişdir.

1905-ci ildə alman fiziki A.Eynşteyn özünün nisbilik nəzəriyyəsinə əsaslanaraq müəyyən etmişdir ki, hər hansı bir maddi cismin kütləsi ilə enerjisi arasında kəmiyyət asılılığı mövcuddur. Bu asılılıq belə ifadə olunur:

$$E = mc^2$$

burada: E – enerji, c – işığın vakuumdakı sürəti ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/san), m isə kütlədir.

Tənlikdən belə nəticə çıxır ki, enerjinin dəyişməsi hər dəfə kütlənin dəyişməsinə və əksinə səbəb olur. Başqa sözlə desək, hər bir maddə öz kütləsinə mütənəsib müəyyən enerjiyə malikdir. Maddənin kütləsi nə qədər böyük olarsa, onun enerjisi də bir o qədər çox olar. Buna görə də hərəkətdəki cismin kütləsi onun sükunət halındakı kütləsindən və ya qızdırılmış cismin kütləsi onun soyuq halındakı kütləsindən çoxdur. Eləcə də həyəcanlanmış atom özündən enerji xaric edirsə, o, enerji ilə birlikdə öz kütləsinin də müəyyən miqdarını itirir.

Kütlənin dəyişməməsi bir sıra reaksiyalarda müşahidə edilir ki, bu zaman enerjinin udulması və ya ayrılması halları baş vermir. Ekzotermik reaksiyalarda alınan maddələrin kütləsi reaksiyaya girən maddələrin kütləsindən ayrılan enerjiyə ekvivalent miqdarda az, endotermik reaksiyalarda isə əksinə, çox olur. Lakin c^2 vuruğunun ədədi qiyməti çox böyük olduğundan, adi proseslərdə kütlədə baş verən dəyişikliklər son dərəcədə cüzdür və nəzərə çarpmır. Məsələn, adi kimyəvi proseslərdən ən çox enerji tələb edən hidrogen molekulunun termiki dissosiasiyasıdır. Prosesin enerjisi bir qram hidrogen üçün təxminən 217,5 kC təşkil edir ki, bu da kütlənin yalnız $2,5 \cdot 10^{-9}$ q dəyişməsinə uyğun gəlir. Odur ki, egzotermik reaksiyalarda kütlənin azalması, endotermik reaksiyalarda isə artması materiyanın saxlanması qanununa heç də zidd çıxmır.

Nüvə proseslərinin tədqiqində kütlə və enerjinin asılılığı qanunu mühüm rol oynayır. Kütlə və enerji materiyanın xassələridir. Kütlə materiyanın ətalət ölçüsü, enerji isə hərəkət ölçüsüdür.

Nisbilik nəzəriyyəsi hər hansı bir maddi hissəciyin kütləsi ilə onun hərəkət sürəti arasında riyazi asılılığı da müəyyən etmişdir:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

burada: m – hərəkət edən cismin kütləsi, m_0 – onun sükunət kütləsi, β isə cismin hərəkət sürətinin işığın vakuumdakı sürətinə olan nisbətidir ($\beta = v/c$).

Düsturda kök altında verilmiş $1/\beta^2$ ifadəsi vahiddən kiçik olduğundan hərəkətdəki cismin kütləsi həmişə sükunətdəki cismin kütləsindən artıq olur. Bu onu göstərir ki, cismin kütləsi sabit olmayıb, onun sürətinin artmasından asılı olaraq artır. Bu isə öz növbəsində cismin kinetik enerjisinin artması ilə əlaqədardır. Başqa sözlə, cismin kinetik enerjisi artdıqca kütləsi də artır.

Müasir anlayışa görə elə maddi hissəcikləri maddə adlandırmaq qəbul edilmişdir ki, onlar sükunət kütləsinə də malik olsun. Əgər hər hansı maddi hissəciyin sükunət kütləsi sıfıra bərabədirsə, belə hissəciklər maddə olaraq qəbul edilmir. Ümumiyyətlə, maddə müəyyən şəraitdə bir sıra sabit fiziki və kimyəvi xassələrlə xarakterizə olunan materiyanın konkret növünə deyilir.

Maddələri bir-birindən fərqləndirən və onların oxşarlığını müəyyən edən əlamətlərə xassə deyilir. Maddənin xassələrindən onun aqrekat halını (bərk, maye, qaz), ərimə və qaynama temperaturunu, sıxlığını, həllolma qabiliyyətini, eləcə də rəngini, iyini və s. göstərmək olar.

Maddələr bəzi xassələrinə görə oxşardır. Məsələn, su və etil spirti rəngsiz mayelərdir; qənd və xörək duzu suda həll olan ağ rəngli kristal maddələrdir. Bununla belə, onlar ərimə və qaynama temperaturlarına, dad və başqa xassələrinə görə fərqlənir. Odur ki, hər bir maddə bu və ya digər xassəsinə görə deyil, bir sıra xassələrin məcmuu ilə xarakterizə olunur. Müəyyən şəraitdə maddənin fiziki xassələrini ifadə edən sabit kəmiyyətlərə fiziki sabitlər deyilir.

Maddələr müxtəlif əlamətlərə- tərkibinə (bəsit və mürəkkəb), təbiətinə (üzvi və qeyri-üzvi), elektrik keçiriciliyinə (elektrolit və qeyri-elektrolit), aqrekat halına (bərk, maye, qaz), fiziki xassələrinin sabitliyinə (saf və mexaniki qarışıq) görə təsnif olunur.

Eyni element atomlarından ibarət olan maddələrə bəsit, müxtəlif element atomlarından ibarət olan maddələrə isə mürəkkəb maddə və ya kimyəvi birləşmə deyilir. Mürəkkəb maddələrin sayı olduqca çoxdur. Hazırda 10 mln.-dan çox üzvi maddə və 600 minə qədər qeyri-üzvi maddə məlumdur. Bu rəqəm dünya miqyasında hər il 200 mindən çox artır.

Molekullardan təşkil olunmuş maddələrə molekul quruluşlu maddələr deyilir. Onlar kovalent rabitəli və sabit tərkibli olurlar. Qeyri-molekul quruluşlu maddələr molekullardan deyil, ion və ya atomlardan təşkil olunmuşdur. Qeyri-üzvi maddələrin əksəriyyəti ion və ya atom şəbəkəli kristal halında polimer təbiətli maddələrdir. Onların xassələri kristal-kimyəvi quruluşla müəyyən edilir və tərkibi şəraitdən asılı olaraq dəyişir, xüsusilə kristal fazada qeyri sabit olur.

Atom -molekul təliminə görə hər bir atom növünə kimyəvi element deyilir. Məlumdur ki, atom mürəkkəb quruluşa malikdir. O, müsbət yüklü nüvədən və onun ətrafında hərəkət edən elektronlardan ibarətdir. Nüvənin yükü sayca elementin sıra nömrəsinə bərabər olduğundan, o, hər bir atom növünü xarakterizə edən və dövri sistemdə onun yerini müəyyənləşdirən əsas amildir. Odur ki, nüvənin yükü atom növlərini bir-birindən fərqləndirir və buna görə də elementə verilən tərfi dəqiqləşdirir: *Nüvəsindəki yüklərin sayı ilə bir-birindən fərqlənən hər bir atom növünə kimyəvi element deyilir.*

Qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi element ilə bəsit maddə anlayışları eyni mənə daşmır. Məsələn, azot bəsit maddədir, sərbəst halda molekul şəklindədir və onun hər bir molekulu azot elementinin iki atomundan ibarətdir. Suyun tərkibi isə hidrogen və oksigen bəsit maddələrindən deyil, hidrogen və oksigen element atomlarından ibarətdir. Sayca bəsit maddələr elementlərdən çoxdur. Hazırda 112 element məlumdursa, bəsit maddələrin sayı 400-dən artıqdır. Bu da onunla izah edilir ki, elementlərin çoxu sərbəst halda bir neçə bəsit maddə əmələ gətirir. *Eyni kimyəvi elementin sərbəst halda quruluş və xassələrinə görə fərqlənən bir neçə bəsit maddə əmələ gətirməsi hadisəsinə allotropiya, əmələ gələn maddələrə isə allotropik şəkildəyişmələr və ya allotropik modifikasiyalar deyilir.* Allotropiya

molekulu təşkil edən eyni atomların sayı və ya kristal quruluşunun müxtəlifliyi ilə baş verir. Məsələn, oksigen və ozon oksigenin, almaz, qrafit, karbin və fülleren isə karbonun allotropik modifikasiyalarıdır.

Kimyanın qısa inkişaf tarixi

Kimya elmi qədim dünyanın texniki cəhətdən qabaqcıl ölkəsi olan Misirdə yaranmışdır. Eramızdan əvvəl burada metallurgiya, saxsı qablar və şüşə istehsalı, boyaqçılıq, ətriyyat, kosmetika kimi istehsalat sahələri inkişaf etmişdir.

Kimya sözünün əmələ gəlməsi haqqında müxtəlif fikirlər irəli sürülür. Eramızdan 100 il əvvəl yaşamış yunan tarixçisi Plutarxın fikrincə kimya – «kemia» sözündən əmələ gəlmişdir ki, bu da qədim Misirin adıdır. Belə güman edilir ki, kimya yunanca tökmə metal mənasını verən «kima» sözündən yaranmışdır.

Misirdə kimya sahəsində aparılan işlərin nəticəsi ruhanilərin əlində gizli saxlanılırdı. Buna baxmayaraq, az-çox məlumat Misirdən kənara çıxıb bilmişdi. Ərəblər 641-ci ildə Misiri, 711-ci ildə isə İspaniyanı işğal etdikdən sonra bu biliklər Avropaya da yayılmağa başlamışdır. VIII əsrdən başlayaraq XII əsrə qədər ərəb ölkələrində kimyanın bir elm kimi dirçəlmə dövrü idi. Onlar kimya sözünü öz dillərinə uyğunlaşdıraraq sözün əvvəlinə “əl”- ön şəkilçisi əlavə etmiş və beləliklə, əlkimya meydana çıxmışdır.

Vaxtilə Avropa və Şərq ölkələri arasında ticarət geniş yer tuturdu. Avropaya, əsasən bəzək şeyləri gətirilirdi ki, bunun da ödəniş vasitəsi qızıl idi. Qızıl ehtiyatı az olduğundan əlkimyaçılar öz tədqiqat işlərində adi metalları qızıla çevirməyi qarşıya məqsəd qoymuşdular. Onların fikrincə, guya təbiətdə “fəlsəfə daşı - iksir” adlanan elə maddə mövcuddur ki, onun vasitəsilə metalları qızıla çevirmək, xəstəni sağaltmaq, qocanı cavanlaşdırmaq mümkündür. Beləliklə, əlkimyaçılar təcrübədən ayrı düşərək eramızdan əvvəl 384-322-ci illərdə yaşamış yunan filosofu Aristotelin fəlsəfəsi səviyyəsindən ayrılıb bilməmişlər. Aristotelə görə, təbiətin əsasını dörd “prinsip” təşkil edir: soyuq, isti, quraqlıq və rütubət. Onun fikrincə, bunların iki-iki birləşməsindən torpaq, od, hava və su əmələ gəlir. Aristotel bunları element adlandırırdı. O hesab edirdi ki, ilk materiya ilə onun xassələri arasında əlaqə yoxdur. Bu xassələri oddan ayırmaq və ya əlavə etmək mümkündür. Məsələn, suyu qızdırmaqla biz ondan soyuqluğu ayırır və

ona istilik veririk; suyu buxarlandırdıqda isə o qaza çevrilir. Buradan belə nəticə çıxır ki, elementlərin bir-birinə çevrilməsi mümkündür.

Sonralar əlkimyaçılar Aristotelin “elementlərinə” həllolma (duz), yanarlıq (kükürd) və metallıq (civə) xüsusiyyətlərini də əlavə etdilər. Əlbəttə, zamanəsinin ən görkəmli siması kimi məşhur olan Aristotelin bu fikirləri öz mənfi təsirini göstərməyə bilməzdi. Buna görə də heç də təsadüfi deyildi ki, əlkimyaçıların arasında fəlsəfə daşı tapmaq inamı dərin kök salmışdır. F. Engels yazırdı: “... əlkimya ilə din arasında çox sıx əlaqə vardır. İksirin bir çox allahabənzər xassələri vardır.”

Əlkimyaçılar “İksir” axtararkən nitrat, xlorid və sulfat turşuları, sönmüş əhəng, natrium-hidroksid, fosfor və s. maddələri kəşf etmiş və onları təmizləmək üsullarını öyrənmişlər. Əlkimyanın kökündən dəyişdirilməsi XVI əsrə təsadüf edir ki, bu da Avropanın bir sıra ölkələrində cəmiyyətin quruluşunun dəyişilməsi ilə əlaqədar olmuşdur. O dövrdə istehsalatın və ticarətin genişlənməsi burjua sinfinin xeyrinə idi. Odur ki, kimyanın qarşısında bir sıra yeni vəzifələr dururdu. Bu dövrdə müalicə məqsədilə müxtəlif kimyəvi maddələrin tətbiq olunmasına başlandı. Xəstəliklərin müalicəsində kimyəvi maddələrin tətbiq edilməsi kimyada yatrokimya adlanan yeni bölmənin yaranmasına səbəb oldu (yunanca “yatos” həkim deməkdir). Yatrokimyanın banisi İsveçrə həkimi Parasels (1493-1541) olmuşdur. Paraselsin müalicə üsullarının müvəffəqiyyətlə nəticələnməsi onun şöhrət qazanmasına və həkimlərin bir çoxunun kimya ilə maraqlanmasına səbəb oldu. Beləliklə, kimya elminin təcrübədə tətbiqi onun gələcək inkişafına böyük təsir göstərdi.

Yatrokimya ilə yanaşı bu dövrdə metallurgiya da inkişaf etməyə başlamışdı ki, bu da italiyan Vannoçço Brinquçço (1480-1539) və alman Georq Aqrikolanın (1494-1555) gördüyü işlər ilə əlaqədar idi. Brinquçço vaxtilə metallurgiya sahəsində məlum olan bilikləri italyan dilində yazdığı “Pirotexnika” adlı kitabında toplamışdı. Aqrikolanın “Metallar haqqında” kitabındakı məlumatlardan mədən işlərində və metallurgiyada uzun müddət istifadə olunmuşdur. Bu nailiyyətlərlə yanaşı, kimyaçılar Aristotelin fəlsəfi təsirindən tam azad ola bilməmiş və onların bir çoxu yenə də fəlsəfə daşının mövcudluğuna inanmışlar.

Aristotelin təbiəti öyrənmək üçün irəli sürdüyü yanlış təsəvvürlərdən kimya yalnız XVII əsrdə xilas olmağa başladı. Bu dövrdə ingilis alimi Robert Boylun (1627-1691) apardığı işlərin böyük əhəmiyyəti olmuşdur. O, 1661-ci ildə yazdığı “Şəkkak kimyaçı” adlı

əsərində əlkimya təsəvvürlərini tənqid edərək göstərmişdir ki, hər bir nəzəriyyə dəqiq təcrübə və müşahidələrə əsaslanmalıdır. R.Boyl element haqqında ilk dəfə düzgün fikir yürüdərək qeyd edirdi ki, element mürəkkəb maddələrin tərkibinə daxil olmaqla onların parçalanmasının son məhsuludur.

XVII əsrdə sənayenin, xüsusilə metallurgiyanın sürətlə inkişafı ilə əlaqədar kimyaçıları maraqlandıran əsas məsələlərdən biri yanma prosesi idi. R.Boyl müşahidə etmişdir ki, yanma havasız şəraitdə gedə bilməz və metal havada közərdildikdə kütləsi artır. Onun 1673-cü ildə irəli sürdüyü nəzəriyyəyə görə, metal yandıqda onun tərkibinə “od materiyası” daxil olur ki, bu da metalın kütləsini artırır. “Od materiyası” anlayışının irəli sürülməsi yanlış olsa da, metalların yandıqda kütləsinin artması fikri tamamilə doğru idi. Buna baxmayaraq, XVII əsrin axırlarında irəli sürülən flagiston nəzəriyyəsinin qəbul edilməsi və onun uzun müddət kimyada hökmranlıq etməsi anlaşılmaz idi.

Flagiston (yunanca “flagistos”- yanıcı deməkdir) nəzəriyyəsi, yanma prosesinin mahiyyətini izah etmək məqsədilə, 1700-cü ildə alman kimyaçısı Q.Ştal (1660-1734) tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu nəzəriyyəyə əsasən flagiston bütün yana bilən maddələrin, o cümlədən metalların tərkibinə daxildir. Metal yandıqda ondan flagiston ayrılır və nəticədə metal yanığı (oksid) əmələ gəlir. Məsələn:

sink = sink yanığı + flagiston

Hələ qədim zamanlardan məlum idi ki, metal oksidlərini kömürlə qızdırdıqda sərbəst metal alınır. Nəzəriyyənin tərəfdarları bu prosesi onunla izah edirdilər ki, guya kömür flagistonla daha zəngindir. Hidrogenin kəşfindən və onun yüksək reduksiyaedici xassəsi müəyyənələndikdən sonra belə hesab olundu ki, o, sırf flagistondan ibarətdir. Yanma prosesində flagistonun ayrılmasına baxmayaraq, metalın kütləsinin artması onunla izah edilirdi ki, guya flagistonun kütləsi mənfidir. Beləliklə, flagiston nəzəriyyəsinə görə, metallar mürəkkəb, metal oksidləri isə bəsit maddələr kimi, yaxud yanma prosesi birləşmə reaksiyası kimi deyil, ayrılma reaksiyası kimi qəbul edilirdi. Yanma prosesinin havasız şəraitdə mümkün olmaması onunla izah edilirdi ki, guya metal yandıqda ondan ayrılan flagiston itmir, hava ilə birləşir. Havasız şəraitdə isə flagistonun birləşməsi üçün imkan olmadığından yanma getmir. Flagistonu ayırmaq və onu öyrənmək mümkün olmadığına baxmayaraq, bu nəzəriyyə elmdə bir əsrə qədər

hakim olmuşdur. Flagiston nəzəriyyəsi elmi-tədqiqat işi tələb edən bir sıra yeni problemlər irəli sürmüşdür. Qazların bir çoxu (hidrogen, oksigen, azot və s.) eləcə də müxtəlif metallar, oksidlər və duzlar, məhz bu dövrdə kəşf olunmuş və öyrənilmişdir.

XVIII əsrdə müasir kimya elminin inkişafına doğru ilk addımlar atılmışdır. Artıq bu dövrdə M.Lomonosov (1711-1765) və A. Lavuazye (1743-1794) dəqiq çəki üsullarına əsaslanaraq flagiston nəzəriyyəsini tamamilə rədd edib, yanma nəzəriyyəsini yaratdılar. XIX əsrin ortalarında valentlik haqqında nisbətən dəqiq təsəvvür yarandı. Atom kütləsinin təyini mümkün olandan sonra valentlik vahidinin tam ədədlərlə ifadə olunduğu müəyyən edildi. Valentliyin cizgilərlə göstərilməsi isə molekulun həndəsi quruluşunu öyrənməyə imkan yaratdı. Bu sahədə görülən işlərdən A.Butlerovun irəli sürdüyü kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi mühüm rol oynadı.

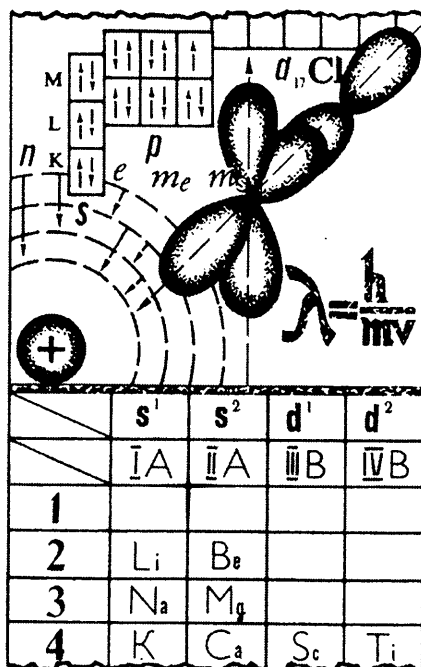
Yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı, atomun bölünməzliyi və kimyəvi reaksiyalarda onun kütləsinin sabit qalması, bir sözlə, atomistik nəzəriyyə XIX əsr kimyaçılarının tədqiqat işlərinin əsasını təşkil edirdi. Bunlardan D.Mendeleyevin dövrü qanunu, eləcə də qazlar haqqında irəli sürülən kinetik nəzəriyyə atomistik təlimin inkişafında mühüm mərhələ idi. Bir sıra kəşflər, o cümlədən qazların ionlaşması, elektroliz prosesi və radioaktivlik hadisəsi atomun mürəkkəb sistem olduğunu qəti sübut etdi. Buna baxmayaraq, E.Rezerfordun atomun planetar modelinin davamlılığını klassik fizika qanunları izah edə bilmədi. Bu da onunla əlaqədar idi ki, klassik fizikanın şüaburaxmanın fasiləsizliyi haqqındakı təsəvvürü yanlış idi. XX əsrin əvvəllərində M.Plankın kvant nəzəriyyəsi şüaburaxmanın fasiləsizliyini rədd edərək, enerjinin udulması və xaric olunması haqqında yeni fiziki təsəvvür yaratdı. Görkəmli Danimarka alimi N.Bor kvant nəzəriyyəsinə əsaslanaraq ən sadə quruluşlu hidrogen atomunun modelini verdi və onun davamlılığını nəinki nəzəri cəhətdən, həm də təcrübədə sübut etdi. Atomun quruluşunun öyrənilməsi kimya elmində oksidləşmə-reduksiya proseslərinin mahiyyətini düzgün izah etməyə imkan yaratdı. Bununla yanaşı, kimyəvi reaksiyaların termodinamik tədqiq üsulları verildi, elmə kimyəvi potensial anlayışı daxil olundu və reaksiyaların kinetikası öyrənilməyə başlandı.

Hazırkı dövrdə kimya elminin nailiyyətləri son dərəcə böyükdür. Eksperiment texnikasının inkişafı tədqiqatçıların qarşısında ələ imkanlar yarada bildi ki, vaxtilə yerinə yetirilməsi mümkün olmayan

problemlər artıq həyata keçirildi. Süni almazın sintezi, yüksək təmizliyə malik olan metalların alınması, zülalların sintezində əldə edilən nailiyyətlər, külli miqdarda polimer materialların istehsalı, yeni elementlərin sintezi və tədqiqi, yüksək bərkliyə malik və temperatura qarşı davamlı xüsusi növ ərintilərin alınması, zəncirvari reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsi və bir sıra başqa nailiyyətlər kimya elminin hərtərəfli inkişafının təzahürüdür.

Kimyanın imkanları tükənməzdir. Neftdən 20 mindən artıq üzvi maddə alınır, kimya sənayesi 50 mindən artıq məhsul buraxır. Kimyəvi maddələr xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində, o cümlədən maşın və cihazqayırmada, yüngül və yeyinti sənayesində, tibbdə və kənd təsərrüfatında, inşaatda və məişətdə tətbiq edilir. Bu məqsədlə polimer materiallar, sintetik liflər, laklar, boyalar, gübrələr, herbisidlər, yarımkəçiricilər, yuyucu maddələr, həmçinin digər kimyəvi məhsullar istehsal olunur.

Kimyanın nəzəri əsasları



I fəsil. Kimyəvi anlayışlar və kimyanın əsas qanunları

1.1. Atom-molekul nəzəriyyəsi

Atom haqqında irəli sürülən ilk təsəvvürlərə eramızdan min il əvvəl Misir, Hindistan və digər Şərq ölkələri filosoflarının fəlsəfi görüşlərində rast gəlinir. Qədim Şərqin atomistik görüşləri eramızdan əvvəl VI, V və IV əsrlərdə yaşamış Yunan materialist filosofları Levkip, Demokrit, Epikür tərəfindən qəbul edilmiş və inkişaf etdirilmişdir. Yunan filosofları ilk dəfə dünyanın ilahi qüvvə tərəfindən yaradılmaması və maddi vəhdəti haqqında ateistik fikir yürütmüşlər. Bu fikirlərdən Levkip və Demokritin irəli sürdüyü atomistik təlim xüsusi yer tutur. Onların fikrincə materiya gözlə görünməyən və daimi hərəkətdə olan kiçik hissəciklərdən – atomlardan təşkil olunmuşdur (yunanca “atomos” – bölünməyən deməkdir). Atomlar müəyyən nisbətdə birləşərək maddi aləmi əmələ gətirir. Sonralar yunan filosoflarından Anaksaqor, Platon və xüsusilə Aristotel atomistik təlimi qəbul etmirdilər.

Qədim yunan materialist filosoflarının Allahın varlığına inamsızlıq yaradan atomistik təlimi kilsə xadimləri tərəfindən amansızcasına təqib edildiyindən tədricən unudulmuş və XVI-XVII əsrlərdə yenidən meydana çıxmışdır. Buna baxmayaraq, C.Bruno və Q.Qaliley öz atomistik təsəvvürlərini açıq təbliğ etmişlər.

1647-ci ildə fransız filosofu Qassendi «Epikürün həyatı haqqında» kitabında qədim yunan filosoflarının atomistik təsəvvürlərini qəbul etmiş və bu təlimi inkişaf etdirərək, daha iri hissəciklərin – molekulaların (latın sözü olub kütlə deməkdir) varlığı fikrini irəli sürmüşdür. Qassendi qeyd edirdi ki, atomlar bir-biri ilə birləşərək molekulalar əmələ gətirir və bütün maddələr belə molekulardan ibarətdir.

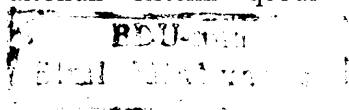
Atomistik təlimi daha da inkişaf etdirən atom-molekul təliminin banisi olan və onu sistemləşdirən rus alimi M.V.Lomonosov olmuşdur. O, 1741-ci ildə yazdığı «Riyazi kimyanın elementləri» adlı əsərində maddənin quruluşu haqqında korpuskul nəzəriyyəsini irəli sürmüş və bu nəzəriyyənin əsas müddəalarını vermişdir. O da öz mülahizələrini maddələrin çox kiçik hissəciklərdən əmələgəlmə ideyasına əsaslandırırmışdır. Lomonosov belə hissəcikləri iki növə ayırırdı: «korpuskul» (molekul) və «element» (atom).

Lomonosov maddələrin fiziki və kimyəvi xassələrini molekulların hərəkəti və onların qarşılıqlı təsiri ilə izah edirdi. O qeyd edirdi ki, molekulların hərəkəti olmasa, qızma və soyuma kimi hadisələri izah etmək olmaz. Maddələrin kimyəvi çevrilmələri molekulların hərəkəti ilə əlaqədar olduğundan, bu çevrilmələr nəinki kimyəvi, həm də fiziki və riyazi üsullarla öyrənilməlidir.

Beləliklə, Lomonosov ilk dəfə olaraq kimya elminə atom-molekul təsəvvürlərini daxil etmiş, bu təsəvvürlərə əsasən bəsit və mürəkkəb maddə haqqında fikir yürütmüşdür. Lakin vaxtilə mürəkkəb maddələrin miqdarı tərkibi haqqında dəqiq məlumatlar olmadığından, Lomonosovun bu fikirləri təcrübədə yoxlanılmamışdır. Atom-molekul nəzəriyyəsinin əsas müddəaları sonralar kimya elminin inkişafı nəticəsində külli miqdarda təcrübi faktların əldə edilməsi və yeni tədqiqat üsullarının meydana çıxması ilə təsdiq olundu.

Lomonosovun atom-molekul nəzəriyyəsindən sonra kimya elmində atomistik təlimi tətbiq edən ingilis alimi C.Dalton olmuşdur. Onun 1808-ci ildə yazdığı «Kimya fəlsəfəsinin yeni sistemi» adlı əsərində irəli sürdüyü atomistik nəzəriyyəyə görə bütün maddələr olduqca kiçik hissəciklərdən - atomlardan ibarətdir. O qeyd edirdi ki, bəsit maddələr bəsit atomlardan, mürəkkəb maddələr isə «mürəkkəb atomlardan» ibarətdir. Daltonun fikrincə, mürəkkəb atom (molekul) bəsit atomların mexaniki yığımindən ibarətdir. Bununla yanaşı, Dalton bəsit maddələrin molekul şəklində mövcud olması ehtimalını rədd edirdi ki, bu da kimyanın inkişafına xeyli mane olurdu. Dalton atomların hərəkətdə olduğunu da qəbul etmirdi. Onun fikrincə, yalnız maddələri qızdırdıqda atomlar hərəkət edir. Başqa sözlə desək, Daltonun atomistik təlimində kinetik təsəvvür yox idi.

Beləliklə, maddənin quruluşu haqqında Daltonun təsəvvürləri Lomonosovun 67 il əvvəl irəli sürdüyü atom-molekul təliminə nisbətən geriye doğru bir addım idi. Buna baxmayaraq, kimya elminin inkişafında Daltonun böyük xidməti olmuşdur. O, ilk dəfə atom kütləsi anlayışını elmə daxil etmiş və elementlərin nisbi atom kütlələrini tapmağa çalışmışdır. Elementlərin kimyəvi işarələri də ilk dəfə Dalton tərəfindən təklif edilmişdir. O, bu məqsədlə elementlərin atomlarını kiçik dairəciklərlə göstərərək içərisində müxtəlif işarələr və ya elementin ingiliscə adının birinci hərfini qeyd etmişdir. Lakin belə işarələr çətinlik törədirdi. 1814-cü ildə İsveçrə alimi İ.Berselius tərəfindən daha sadə üsul təklif edildiyindən Daltonun sistemi qəbul edilməmişdir.



Berseliusun təklifinə görə, elementlərin kimyəvi işarələri onların latınca (bəzən yunanca) adlarının baş hərfi, yaxud iki hərfi ilə göstərildi. Bu üsul sadə olduğundan tezliklə qəbul edildi.

Atom-molekul haqqında təlim 1860-cı ildə Karlsrue şəhərində kimyaçıların beynəlxalq qurultayında qəbul edilmişdir.

Kimyanın sonrakı inkişafı da nəzərə alınmaqla atom-molekul təliminin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Bütün maddələr atom və molekulardan ibarətdir. Atom maddənin kimyəvi cəhətdən bölünməyən ən kiçik hissəciyidir. Molekul, molekul quruluşlu maddənin bütün xassələrini özündə saxlayan ən kiçik hissəciyidir.

2. Hər bir növ atomlar öz aralarında eyni olub, digər növ atomlardan fərqlənir.

3. Molekullar həm eyni növ element atomlarından, həm də müxtəlif element atomlarından ibarət olur. Bunlar uyğun olaraq homoatomlu və heteroatomlu molekullar adlanır.

4. Atom və molekullar daim hərəkətdədir, temperatur artdıqca onların sürəti də artır.

5. Fiziki hadisə zamanı molekullar dəyişmir, kimyəvi hadisə nəticəsində isə bir molekuldan yenisi əmələ gəlir.

6. Bərk halda molekul quruluşlu maddələrin kristal qəfəsinin düyünlərində molekullar, qeyri-molekul quruluşlu maddələrin kristal qəfəsinin düyünlərində isə atom və ionlar yerləşir.

7. Molekullar arasında ölçüləri maddənin aqreqat halından və temperaturdan asılı olan boşluqlar vardır.

1.2. Nisbi atom və nisbi molekul kütlələri

Hazırda fiziki üsulla elementin bir atomunun kütləsini 0,001% dəqiqliklə təyin etmək mümkündür. Kütlə və çəki anlayışları eyni mənə daşımır. Kütlə istiqamətsiz kəmiyyətdir. O, cismin çəkisi şəklində özünü göstərir. Çəki isə istiqaməti olan kəmiyyətdir – vektordur. O, sərbəst düşən cismə təcil verən qüvvədir. Deməli, çəki kütlədən təcil vektoru ilə fərqlənir:

$$P = mg$$

burada : P – çəki, m – kütlə, g isə sərbəstdüşmə təcilidir.

Yer kürəsinin hər hansı nöqtəsində cismin kütləsi sabit, çəkisi isə dəyişən kəmiyyətdir.

Atomların həqiqi kütlələri olduqca kiçikdir. Məsələn, hidrogenin bir atomunun kütləsi $1,674 \cdot 10^{-24} \text{q}$, oksigeninki $2,667 \cdot 10^{-23} \text{q}$, karbonunkı isə $1,993 \cdot 10^{-23} \text{q}$ qramdır. Hesablamalarda belə kiçik ədədlərdən istifadə etmək çətinlik törətdiyindən, nisbi atom kütləsindən istifadə olunur. Nisbi atom kütləsi ilk dəfə C.Dalton tərəfindən hidrogenə görə hesablanmışdır. Lakin o vaxtlar birləşmədə atomların sayı məlum olmadığından, onun aldığı nəticələr əslində elementlərin ekvivalent kütlələrini ifadə edirdi.

1826-cı ildə İ.Berselius nisbi atom kütlələrini təyin etmək üçün oksigen vahidini təklif etmişdir. Elementlərin, demək olar ki, hamısı oksigenlə birləşmə əmələ gətirdiyindən, oksigen vahidi daha əlverişli idi. 1860-cı ildə Belçika alimi Stasin apardığı tədqiqatlara əsasən, nisbi atom kütlələrini təyin etmək üçün oksigenin atom kütləsinin $1/16$ hissəsi vahid qəbul edildi. 1906-cı ildə ümumən qəbul edilən oksigen vahidi 1961-ci ilə qədər tətbiq olunmuşdur.

Sonralar müəyyən edildi ki, eyni kimyəvi elementin kütlə ədədi müxtəlif olan bir neçə atom növü ola bilər. Belə atom növlərinə izotop adı verildi. 1929-cu ildə oksigenin üç izotopu kəşf edildi. Məlum oldu ki, təbii oksigen kütlə ədədi 16 (99,759%), 17 (0,037%) və 18 (0,0204%) olan izotopların qarışığından ibarətdir. Bununla əlaqədar olaraq oksigenin dəqiq atom kütləsinin 16,00445 olduğu müəyyən edildi.

$$A_0 = \frac{16 \cdot 99,759 + 17 \cdot 0,037 + 18 \cdot 0,0204}{100} = 16,00445$$

Kimyaçılar bu çətinlikdən çıxmaq üçün, atom kütləsi 17 və 18 olan oksigen izotoplarının oksigenin atom kütləsinə cüzi təsir etdiyini nəzərə alaraq, onun təbii qarışığının atom kütləsini 16 qəbul etdilər. Beləliklə, kimyada oksigen vahidi heç bir dəyişikliyə uğramadan əvvəlki kimi saxlanıldı.

Fizikada isə daha dəqiq hesablamalar tələb olunduğundan, atom kütlələrinin təyini oksigen-16 izotopu kütləsinin $1/16$ hissəsinə əsaslanır.

Beləliklə, atom kütlələrinin təyində iki müxtəlif şkaladan – kimyəvi və fiziki şkaladan istifadə olunurdu ki, bu da müəyyən çətinliklərə səbəb olurdu. Məsələn, universal qaz sabiti, molyar həcm, Avoqadro və Faradey ədədləri kimi sabitləri təyin etdikdə fiziklərlə kimyaçıların aldığı nəticələr bir-birindən fərqlənir. Bundan başqa oksigenin izotop tərkibi sabit qalmadığından fiziklər müəyyən etdilər

ki, atom kütlələrinin oksigen -16 izotopuna əsasən təyini əlverişli deyildir. Təbiətdə elementlərin izotop tərkibi bir qayda olaraq sabitdir. Bu cəhətdən hidrogen, bor, silisium və karbon müstəsnaqlıq təşkil edir. Atom kütlələrinin təyində bir şkaladan başqasına keçmək üçün keçid əmsaləndən istifadə olunurdu.

$$A_{\text{kimyəvi şkala}} = A_{\text{fiziki şkala}} \cdot 1,000275$$

Oksigenin izotop tərkibinin dəyişilməsi ilə əlaqədar olaraq keçid əmsalı 1,000275 ilə 1,000279 arasında dəyişirdi. Elmdə yaranmış bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün 1960-cı ildə fiziklərin Ottavada və 1961-ci ildə kimyaçıların Monrealda keçirilən beynəlxalq qurultayında karbon-12 izotopu kütləsinin 1/12 hissəsi atom kütləsi üçün vahid qəbul edildi.

Karbonun təbiətdə mövcud olan davamlı izotopları [12(98,892%), 13(1,108%)] arasındakı nisbət nəzərə alınmaz dərəcədə dəyişdiyinə görə karbon vahidi üstünlük təşkil edir.

Karbon vahidinin qəbul edilməsi nəticəsində atom kütlələrinin kimyəvi şkalası cəmi 0,0043%, fiziki şkalası isə 0,0318% azalmışdır ki, bu da kiçik kəmiyyətdir. Məsələn, flüorun atom kütləsi 19 oksigen vahidinə və ya $19 \cdot 0,999957 = 18,999$ karbon vahidinə bərabərdir ($0,999957$ ədədi oksigen vahidindən karbon vahidinə keçmək üçün istifadə olunan əmsaldır).

$$\text{k.v. ilə atom kütləsi} = \text{o.v. ilə atom kütləsi} \cdot 0,999957$$

Yeni vahidin qəbul edilməsi ilə əlaqədar olaraq nisbi atom kütləsinə verilən tərif aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Nisbi atom kütləsi elementin atom kütləsinin karbon-12 izotopu kütləsinin 1/12-nə olan nisbətinə deyilir. Elementin nisbi atom kütləsi A_r ilə işarə olunur (A – atom sözünün, r isə ingiliscə nisbilik mənasını verən sözün baş hərfləridir):

$$A_r(\text{element}) = \frac{m(\text{element})}{1/12 m^{12}\text{C}}$$

^{12}C - izotopu kütləsinin 1/12 -i atom kütlə vahidi (a.k.v.) adlanır:

$$1 \text{ a.k.v.} = m^{12}\text{C}: 12 = 1,993 \cdot 10^{-23} \text{ q}; 12 = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}$$

Onda

$$A_r(\text{element}) = \frac{m(\text{element})}{1/12 m^{12}\text{C}} = \frac{m(\text{element})}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{m(\text{element})}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}}$$

Məsələn, hidrogenin və oksigenin nisbi atom kütlələri:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{1,674 \cdot 10^{-24} \text{ q}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 1,008$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{2,667 \cdot 10^{-23} \text{ q}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 16$$

Ölçüsüz kəmiyyət olan nisbi atom kütləsi hər hansı bir elementin kütləsinin ^{12}C izotopu kütləsinin $1/12$ -dən neçə dəfə çox olduğunu göstərir. Aydındır ki, elementin nisbi atom kütləsinin 1 a.k.v.-nə olan hasilinin bir atomunun kütləsinə verir:

$$m(\text{element}) = A_r \cdot 1 \text{ a.k.v.}$$

$$m(\text{O}) = 16 \cdot 1 \text{ a.k.v.} = 16 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q} = 2,667 \cdot 10^{-23} \text{ q}$$

Molekulun qramlarla ifadə olunmuş kütləsi də çox kiçik kəmiyyətdir. Məsələn, suyun bir molekulunun kütləsi $28,948 \cdot 10^{-24} \text{ q}$, karbon qazının bir molunun kütləsi $73,062 \cdot 10^{-24} \text{ q}$ -dır. Ona görə də hesablamalarda nisbi molekul kütləsindən (M_r) istifadə olunur.

Nisbi molekul kütləsi maddənin molekul kütləsinin ^{12}C - izotopu kütləsinin $1/12$ -ə olan nisbətində deyilir:

$$M_r(\text{molekul}) = \frac{m(\text{molekul})}{1/12 m(^{12}\text{C})} = \frac{m(\text{molekul})}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{m(\text{molekul})}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}}$$

$$\text{Məsələn, } M_r(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{73,062 \cdot 10^{-24} \text{ q}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 44$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{1 \text{ a.k.v.}} = \frac{28,948 \cdot 10^{-24} \text{ q}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 18$$

Nisbi molekul kütləni hesablamaq üçün onu təşkil edən atomların nisbi atom kütlələri cəmlənir. Məsələn, ortofosfat turşusunun nisbi molekul kütləsi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4 A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$$

^{12}C -izotopunun 12 qramında olan atomların sayı qədər hissəciyi olan maddə miqdarı (ν) mol adlanır.

^{12}C -izotopu kütləsinə bilərək 12 q karbon-12 izotopunda olan karbon atomlarının sayını (N_A) hesablamaq olar:

$$N = \frac{12q}{1,993 \cdot 10^{-23} q} = 6,02 \cdot 10^{23}; \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Deməli, hər hansı biratomlu bəsit maddənin 1 molunda $6,02 \cdot 10^{23}$ (Avoqadro ədədi) qədər atom, eləcə də istənilən molekul quruluşlu mürəkkəb maddənin 1 molunda o qədər molekul olur.

Maddə miqdarı (mol) ilə onun kütləsi (m) arasında əlaqə yaratmaq üçün molyar kütlədən istifadə olunur. Maddənin molyar kütləsi onun kütləsinin maddə miqdarına olan nisbətinə deyilir.

$$M = m/v$$

Deməli, maddənin molyar kütləsi həmin maddənin bir molunun kütləsidir.

1.3. Atom kütlələrinin təyini

Dalton və Berseliusun təsəvvürlərində molekul və molekul kütləsi anlayışları olmadığına görə atom kütlələrinin təyində müəyyən çətinliklərə rast gəlməşlər. Bu anlayışlar kimya elminə Avoqadro qanunu ilə birlikdə daxil edilmişdir. Avoqadro öz fərziyyəsini irəli sürdükdə qəbul etmişdir ki, bəsit qazların molekulaları ikiatomludur. Doğrudan da, o, hidrogen, oksigen, azot və xlorun iştirakı ilə gedən reaksiyalarda onların həcm nisbətlərini öyrənməklə sübut etmişdir ki, həmin qazların hər molekulunu iki atomdan ibarətdir. Deməli, bəsit qazların hər birinin atom kütləsi, onun molekul kütləsinin yarısına bərabərdir.

1858-ci ildə italyan alimi S.Kanissaro Avoqadro qanununa əsaslanaraq atom kütləsinin təyini üçün ümumi üsul təklif etmişdir. Bu üsula görə, əvvəlcə elementin bir neçə qaz halında, yaxud asanlıqla qaz halına keçə bilən birləşmələrinin havaya görə sıxlığı təcrübə yolu ilə tapılır və buna əsasən, onların molekul kütləsi hesablanır. Bundan sonra kimyəvi analizlə həmin birləşmələrdə elementin faizlə miqdarı müəyyən edilir və hər bir birləşmədə tədqiq olunan elementin payına düşən kütlə vahidləri hesablanır. Tapılan ən kiçik ədəd elementin atom kütləsi kimi qəbul edilir. 1.1-ci cədvəldə karbonun bir sıra birləşmələri üçün aparılan hesablamaların nəticələri verilir. Cədvəldən görünür ki, verilən birləşmələrin hər birinin bir molunda karbonun ən kiçik miqdarı 12-dir. Birləşmədə elementin atomlarının minimal sayının

birdən az olmadığına əsaslanaraq belə nəticə çıxarılır ki, karbonun nisbi atom kütləsi 12-dir.

Cədvəl 1.1

Karbonun bəzi uçucu birləşmələrinə əsasən nisbi atom kütləsi

Birləşmənin adı	Birləşmənin formulu	Birləşmənin qaz halında havaya görə sıxlığı	Molekul kütləsi	Karbonun miqdarı, %	Bir molekulda elementin kütlə miqdarı, q	Atom kütləsi
Metan	CH ₄	0,55	16	75,0	12	12
Etil spirti	C ₂ H ₅ OH	1,59	46	52,2	24	
Aseton	CH ₃ COCH ₃	2,0	58	62,07	36	
Etil efiri	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	2,55	74	64,36	48	
Benzol	C ₆ H ₆	2,69	78	92,31	72	

Kannissaro üsulu karbon, kükürd, fosfor və arsenin nisbi atom kütlələrini təyin etməyə imkan verir. Lakin bir sıra elementlərin, xüsusilə metalların uçucu birləşmələrinin sayı az olduğundan bu üsul geniş tətbiq oluna bilmirdi.

1.4. Dülonq – Pti qaydası

Uçucu birləşmələr əmələ gətirməyən elementlərin atom kütlələrini təyin etmək üçün Dülonq-Pti qaydasından istifadə olunur. 1819-cu ildə fransız alimləri P.Dülonq və A.Pti metalların xüsusi istilik tutumlarını öyrənərək belə bir qanunauyğunluq kəşf etmişlər: *Bəsit maddənin bərk halda xüsusi istilik tutumunun atom kütləsinə olan hasili təxminən sabit kəmiyyət olub, orta hesabla 26 C/mol K bərabərdir.* Bu ədəd 22 ilə 29 C/mol K arasında dəyişdiyi üçün təxmini sabit adlanır.

Dülonq-Pti qaydası riyazi şəkildə belə ifadə olunur:

$$AC=26 \text{ C/mol K}$$

burada: A- atom kütləsi, C isə xüsusi istilik tutumudur.

A·C hasili bir mol atomu 1°C qızdırmaq üçün sərf edilən istilik miqdarını göstərir və atom istilik tutumu adlanır.

Təcrübə yolu ilə bəsit maddənin xüsusi istilik tutumunu təyin etməklə onun atom kütləsinin təxmini qiymətini tapmaq olar:

$$A = 26/C$$

Dülonq-Pti qaydası ilə atom kütlələrinin təyini 15-25°C temperatur intervalında və atom kütləsi 35-dən çox olan elementlər üçün düzgün nəticə verir. Belə ki, atom kütləsi 35-dən az olan berillium, bor, karbon, silisium kimi yüngül elementlər üçün temperatur aşağı düşdükdə AC hasili xeyli azalır. Lakin temperatur artdıqca bu qanunauyğunsuzluq daha az nəzərə çarpır.

V.Nernst və A.Eynşteyn aşağı temperaturda Dülonq-Pti qaydasından kənaraçıxma hallarını kvant nəzəriyyəsinə əsasən izah etmişlər. Prinsip etibarilə aşağı temperaturda atomların müəyyən hissəsi hərəkət etmədiyindən, onlar bu halda kinetik enerjiyə malik olmur.

Hal-hazırda atom kütlələrini dəqiq (0,0001%) təyin etmək üçün kütlə-spektroqrafiya, rentgenoqrafiya və s. müasir üsullardan istifadə olunur.

1.5. Qazların molekul kütləsinin təyini

Avoqadro qanununa görə, eyni şəraitdə qazların bərabər həcmində bərabər sayda molekul olur. Buradan belə nəticə çıxır ki, eyni həcmdə və eyni şəraitdə (eyni təzyiq və temperaturda) götürülmüş iki qazın kütləsinin nisbəti onların molekul kütləsinin nisbəti kimidir:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

burada: m_1 və m_2 birinci və ikinci qazın kütləsi, M_1 və M_2 isə onların molekul kütləsidir.

Eyni şəraitdə bərabər həcmdə götürülmüş iki qazın kütləsinin nisbətinə birinci qazın ikinci qaza görə nisbi sıxlığı deyilir və D ilə işarə olunur.

$$D = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{yaxud} \quad D = \frac{M_1}{M_2}$$

buradan $M_1 = M_2 D$

Qazın molekul kütləsi onun hər hansı başqa qaza görə nisbi sıxlığı ilə ikinci qazın molekul kütləsi hasilinə bərabərdir.

Qazın nisbi sıxlığı, adətən, ən yüngül qaz olan hidrogenə, bir çox hallarda isə havaya görə təyin edilir. Hidrogenin nisbi molekulyar kütləsi 2, havanın orta nisbi molekulyar kütləsi isə 29 olduğundan (hava hidrogendən 14,5 dəfə ağırdır. Havanın təqribən 4 həcm azotdan və 1 həcm oksigendən ibarət olduğunu nəzərə alaraq, onun orta nisbi molekulyar kütləsini hesablamaq olar: $(4 \cdot 28 + 1 \cdot 32) / 4 + 1 = 28,8 \approx 29$), qazın nisbi molekulyar kütləsini hidrogenin və ya havanın sıxlığına əsasən hesablamaq üçün aşağıdakı düsturlardan istifadə olunur.

$$M = 2 D_{H_2} ; M = 29 D_{hava}$$

Qeyd etmək lazımdır ki, nisbi sıxlığa görə nisbi molekulyar kütlələrini təyin etdikdə qazın həcmi və kütləsi normal şəraitdə (1 atm. təzyiq, 0°C temperatur) olmalıdır. Təcrübədə isə, adətən, tədqiq olunan qazın həcmi və kütləsini başqa şəraitdə təyin etmək lazım gəlir. Oudur ki, qazın nisbi sıxlığını hesablamaqdan əvvəl onun təcrübədə tapılan həcmi normal şəraitə gətirmək lazımdır. Bu məqsədlə Boyle-Mariot və Gey-Lyussakin qaz qanunlarını ifadə edən birləşmiş tənliyindən istifadə olunur:

$$PV = \frac{P_0 V_0 T}{273} \text{ və ya } V_0 = \frac{PV 273}{P_0 T}$$

burada: V_0 – qazın normal şəraitə gətirilmiş həcmi, P və V təcrübə şəraitində qazın uyğun olaraq təzyiqi və həcmi, P_0 – normal atmosfer təzyiqi, T isə mütləq temperaturdur.

Göstərilən üsullara əsaslanaraq, adi şəraitdə parçalanmadan buxar halına keçə bilən maye və ya bərk maddələrin də molekulyar kütlələrini təyin etmək mümkündür. Bu məqsədlə, tədqiq olunan maddənin müəyyən miqdarı buxar halına keçirilir. Əmələ gələn buxarın kütləsi, həcmi, temperaturu və təzyiqi ölçüldükdən sonra onun molekulyar kütləsi qazlarda olduğu kimi hesablanır.

Temperatur və təzyiq normal şəraitdəkindən fərqli olduqda qazın molekulyar kütləsini Klapeyron- Mendeleyev tənliyindən istifadə edərək hesablamaq lazımdır. Bu tənlik qazın həcmi ilə onun kütləsi, molekulyar kütləsi, təzyiqi və temperaturu arasında olan asılılığın riyazi ifadəsidir.

Avoqadro, Boyle-Mariot və Gey-Lyussak qanunlarına əsasən aşağıdakı asılılıqları yazmaq olar:

$$V \approx v \quad (P \text{ və } T \text{ sabit olduqda})$$

$$V \approx \frac{1}{p} \quad (T \text{ və } \nu \text{ sabit olduqda})$$

$$V \approx T \quad (P \text{ və } \nu \text{ sabit olduqda})$$

Bu ifadələrdən aydındır ki,

$$V \approx \frac{\nu T}{P} = R \frac{\nu T}{P}$$

$$\text{və ya} \quad PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT$$

burada : M – qazın molekul kütləsi, m – qazın q -la kütləsi, ν - maddə miqdarı, P və V - qazın uyğun olaraq təzyiqi və həcmi, R – universal qaz sabiti, T isə mütləq temperaturdur.

Bu tənlik ideal qazın hal tənliyi adlanır. Ondan qazın molekul kütləsini, təzyiqini, həcmi, temperaturunu və kütləsini hesablamaq üçün istifadə olunur. Qaz qanunlarına ideal qazlar tabe olur. Təsəvvür olunan ideal qazlarda molekullar nöqtələr şəklində qəbul edilir, yəni həcmələri yoxdur və bir-birinə heç bir təsir göstərmir. Həqiqi (real) qazlar qaz qanunlarından bir qədər kənara çıxır. Bu isə aşağı temperatur və yüksək təzyiqdə daha kəskin şəkil alır. Odur ki, aşağı temperatur və yüksək təzyiqlərdə hesablamalar təqribi olur. Hər hansı bir həqiqi qaz yüksək temperatur və aşağı təzyiqdə özünü ideal qaz kimi aparır. Odur ki, «ideal qaz» termini əvəzinə «qazın ideal halı» işlətmək daha düzgündür.

Klapeyron-Mendeleyev tənliyini R -ə görə həll etsək, belə bir ifadə alırıq:

$$R = \frac{MPV}{mT}$$

Qazın bir molu verildikdə, $m = M$ olduğu üçün tənlik belə ifadə olunur:

$$R = \frac{PV}{T}$$

Qaz sabiti R bir mol qazı sabit təzyiqdə 10°C qızdırdıqda onun genişlənməsi üçün görülən işi ifadə edir (fiziki mənası). Qaz sabitinin ədədi qiyməti təzyiq və həcmi ifadə olunduğu vahidlərdən asılıdır:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{273,16} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{dər}$$

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{76 \text{ sm} \cdot 13,6 \text{ q} / \text{sm}^3 \cdot 981 \text{ sm} / \text{san}^2 \cdot 22400 \text{ sm}^3}{273,16} =$$

$$= 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} / \text{mol} \cdot \text{dər}$$

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{760 \text{ mm} \cdot 22400 \text{ ml}}{273,16} = 62360 \text{ mm} \cdot \text{ml} / \text{mol} \cdot \text{dər}$$

1 kal = $4,185 \cdot 10^7$ erg olduğundan,

$$R = \frac{8,314 \cdot 10^7}{4,185 \cdot 10^7} = 1,99 \text{ kal/mol} \cdot \text{dər. olar.}$$

✧ 1.6. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu

Müasir kimya elmi əsasən XVIII əsrin ortalarında inkişaf etməyə başlamışdır. Bu işə maddə kütləsinin saxlanması qanununun Lomonosov tərəfindən kəşf edildiyi dövrə təsadüf edir. Bu illərdə kimyaçıları maraqlandıran əsas problemlərdən biri odun təbiəti və yanma prosesinin mahiyyəti məsələsi idi. Yanma prosesini ilk dəfə düzgün izah edən Lomonosov olmuşdur. O, atom-molekul təsəvvürləri əsasında belə bir nəticəyə gəlir ki, «...təbiətdə baş verən bütün dəyişikliklərdə hər hansı cisimdən nə qədər maddə ayrılırsa, eyni miqdarda maddə başqa cismə əlavə olunur. Deməli, bir yerdə materiya azalırsa, başqa bir yerdə əlavə olunur».

Lomonosov nəzəri olaraq irəli sürdüyü maddə kütləsinin saxlanması qanunu haqqındakı bu fikirlərini ilk dəfə 1748-ci ildə məşhur riyaziyyatçı L.Eylərə yazdığı məktubunda qeyd etmişdir. Lomonosov həmin məktubda mühüm bir fikir də irəli sürür: «Heç şübhə yoxdur ki, yandırılan cismin üzərindən arası kəsilmədən keçən hava hissəcikləri həmin cisimlə birləşərək onun kütləsini artırır».

Lomonosov 1756-cı ildə maddə kütləsinin saxlanması qanununun düzgünlüyünü təcrübədə isbat etmişdir. O, ağız bağlı şüşə qablarda

metalları közərtməklə sübut etmişdir ki, qabın içərisinə xaricdən hava daxil olmadıqda yandırılan metalın kütləsi dəyişmir.

Beləliklə, Lomonosov göstərmişdir ki, metal yandıqda kütləsinin artması onun hava ilə birləşməsindən irəli gəlir. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu belə ifadə olunur:

Reaksiyaya daxil olan maddələrin kütləsi, reaksiya nəticəsində alınan maddələrin kütləsinə bərabərdir.

Maddə kütləsinin saxlanması qanununun düzgünlüyünü sübut edən çoxlu misallar göstərmək olar. Məsələn, 56 q dəmir tozu ilə 32 q kükürdü yandırdıqda 88 q yeni maddə – dəmir 2-sulfid əmələ gəlir.

Hazırda maddə kütləsinin saxlanması qanunu daha ümumi formada – kütlə və enerjinin saxlanması qanunu kimi ifadə olunur:

Kimyəvi reaksiyalarda maddələrin kütlə və enerjilərinin cəmi, reaksiya məhsullarının kütlə və enerjilərinin cəminə bərabərdir.

XVIII əsrin ortalarında Aristotelin element haqqındakı təsəvvürləri artıq öz əhəmiyyətini itirmişdir. Buna baxmayaraq hava, su, müxtəlif «torpaqlar» (metal oksidləri) əvvəlki kimi element adlandırılırdı.

XVIII əsrin ikinci yarısında hidrogen, xlor, azot, xüsusilə oksigenin kəşf edilməsi ilə əlaqədar olaraq kimyəvi element haqqında dəqiq təsəvvür yarandı. Bu kəşflərə əsaslanaraq məşhur fransız alimi A.Lavuazye yanma prosesinin oksigen nəzəriyyəsini irəli sürdü. O, 1773-cü ildə yanma prosesini öyrənərək Lomonosovun təcrübəsini təkrar etmiş və eyni nəticələri almışdır. Bununla yanaşı, Lavuazye müşahidə etmişdir ki, metal yandıqda o, havanın yalnız oksigeni ilə birləşir. Lavuazye havada yanmaya kömək etməyən başqa bir qazın olduğunu da müəyyən etdi və onu azot adlandırdı. O, göstərdi ki, maddə yandıqda parçalanmır, əksinə, havanın oksigeni ilə birləşir. Yanma prosesinin düzgün izah edilməsi kimya elmində böyük dönüş yaratdı. Belə ki, əvvəllər oksid və flogistondan ibarət hesab edilən metalların bəsit, oksidlərin və havanın isə mürəkkəb maddə olduğu sübut olundu. 1785-ci ildə Lavuazye suyu analiz etməklə göstərdi ki, su hidrogenlə oksigenin birləşməsindən ibarətdir.

Beləliklə, təcrübə əsasında tam bir qətiyyətlə sübut edildi ki, əvvəllər element adlanan müxtəlif oksidlər, eləcə də , su və hava mürəkkəb maddələrdir. Metallar, hidrogen, oksigen, azot isə kimyəvi üsulla parçalanmayan elementlərdir.

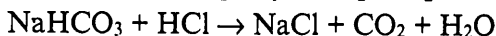
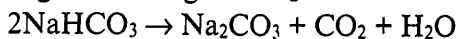
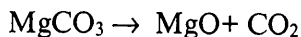
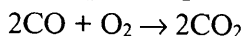
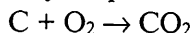
Lavuazyə təcrübədə daha bir məsələni də aydınlaşdırdı. O, müəyyən etdi ki, kimyəvi reaksiyalar nəticəsində nəinki maddələrin ümumi kütləsi, hətta reaksiyaya daxil olan maddələri təşkil edən hər bir elementin də kütləsi sabit qalır. Yəni reaksiya zamanı elementlər bir-birinə çevrilmir. Lavuazyə belə bir mühüm məsələni sübut etməklə əlkimyaçıların elementlərin qarşılıqlı çevrilmələri haqqındakı bütün təsəvvür və cəhdlərini qəti rədd etdi.

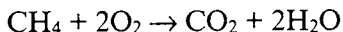
Bu kəşflərin əldə edilməsinə baxmayaraq XVIII əsrin ikinci yarısında atom-molekul təlimi inkişaf edə bilmədi. Bunun da əsas səbəbi mürəkkəb maddələri təşkil edən elementlərin arasındakı kütlə nisbətlərini müəyyən edən biliklər və qanunların olmaması idi. Bu qanunlar XI X əsrin əvvəllərində kəşf edildi.

1.7. Tərkibin sabitliyi qanunu

Maddə kütləsinin saxlanması qanunu kəşf edildikdən və Lavuazyenin apardığı tədqiqatlardan sonra maddələrin tərkib hissələri öyrənilməyə başlandı. Bu illərdə fransız kimyaçıları K.Bertolle ilə J.Prust arasında maddələrin tərkibinin arasıkəsilmədən, yoxsa sıçrayışla dəyişilməsi haqqında mübahisə gedirdi. Bertollenin fikrincə maddənin tərkibi qeyri-müəyyəndir, dəyişkəndir və yalnız reaksiyaya girən elementlərin miqdarından asılıdır. Buradan belə nəticə çıxır ki, hər hansı iki elementdən tərkibi tədricən dəyişən bir sıra birləşmə alınmalıdır. Prust isə qeyd edirdi ki, mürəkkəb maddələrin tərkibi müəyyən və sabit olub, onların əmələ gəldiyi vaxtdan, yerdən, alınma üsulundan asılı deyildir. Yeddi il davam edən elmi mübahisədən sonra Prustun fikri kimyaçılar tərəfindən qəbul olundu və bununla da 1801-ci ildə tərkibin sabitliyi qanunu müəyyən edildi:

Alınma üsulundan asılı olmayaraq hər bir kimyəvi birləşmənin tərkibi sabitdir. Məsələn, karbon-dioksidin müxtəlif üsullarla alınmasına baxmayaraq tərkibi sabit qalır:





Tərkibin sabitliyi qanununa görə, eyni tərkibli kimyəvi birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələri eyni olmalıdır kimi nəticə çıxarmaq düzgün deyil. Məlumdur ki, külli miqdarda üzvi birləşmələrin tərkib etibarilə eyni olmasına baxmayaraq, onların fiziki- kimyəvi xassələri bir-birindən kəskin fərqlənir. Belə maddələrə izomerlər deyilir. Məsələn, etil spirti və dimetil efiri eyni tərkibə ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) malikdir, lakin onlar ayrı-ayrı kimyəvi birləşmələrdir.

Kimyanın sonrakı inkişafı nəticəsində, xüsusilə D.Mendeleyev və D.Konovalovun məhlullar, N.Kurnakovun ərintilər sahəsində apardıqları elmi-tədqiqat işləri ilə əlaqədar olaraq dəyişən tərkibli kimyəvi birləşmələrin də mövcud olduğu müəyyən edildi. Belə maddələrə misal olaraq, müxtəlif ərintiləri (məsələn, qızıl ilə gümüşün ərintisi tərkib etibarilə 0-100% arasında dəyişə bilər), bir sıra karbidləri, nitridləri və s. birləşmələri göstərmək olar. Məsələn, sirkoniumun bir neçə müxtəlif tərkibli nitridi məlumdur: $\text{ZrN}_{0,59}$, $\text{ZrN}_{0,96}$, $\text{ZrN}_{0,74}$, $\text{ZrN}_{0,89}$.

Kurnakovun təklifi ilə dəyişən tərkibli kimyəvi maddələrə *bertollidlər*, sabit tərkibli birləşmələrə isə *daltonidlər* adı verilmişdir.

Tərkibin sabitliyi qanunu molekul quruluşlu birləşmələrə tətbiq olunur, qeyri-molekul quruluşlu maddələrdə isə pozulur. Odur ki, qanunun müasir ifadəsi belədir: *Alınma üsullarından asılı olmayaraq molekul quruluşlu birləşmələrin tərkibi sabit qalır.*

1.8. Ekvivalent. Ekvivalentlər qanunu

Ekvivalent anlayışı elmə alman kimyaçısı İ.Rixter tərəfindən daxil edilmişdir. O, hələ 1792-1794-cü illərdə neytrallaşma reaksiyalarını öyrənərək müəyyən etmişdir ki, belə reaksiyalarda turşu və əsasların yalnız müəyyən kütləsi sərf olunur. Məsələn, 40 q natrium-hidroksid və ya 56 q kalium-hidroksidin neytrallaşmasına 63 q nitrat turşusu sərf edilir. Yaxud 63 q nitrat turşusu, 49 q sulfat turşusu və ya 32,7 q ortofosfat turşusunun neytrallaşması üçün 40 q natrium-hidroksid götürülməlidir. Rixter belə kütlə miqdarlarını ekvivalent adlandırmışdır.

Elementin ekvivalenti onun elə miqdarına deyilir ki, o, bir mol atom hidrogenlə (1,008 q), yaxud 0,5 mol atom oksigenlə (8 q) birləşsin və ya kimyəvi reaksiyalarda göstərilən miqdarları əvəz etsin.

Maddənin bir ekvivalentinin qramlarla kütləsi onun mol ekvivalent kütləsi (M_{ekv}) adlanır. Ekvivalentin vahidi mol, mol ekvivalentin kütlə vahidi isə q/mol-dur. HCl, H₂O və NH₃-də 1 mol atom hidrogenlə uyğun olaraq 1 mol atom xlor, 0,5 mol atom oksigen və 0,3 mol atom azot birləşmişdir. Ona görə də göstərilən birləşmələrdə xlorun ekvivalenti 1 mol, oksigeninki 0,5 mol, azotunku 0,3 mol, mol ekvivalent kütlələri isə uyğun olaraq 35,5 q/mol, 8 q/mol, 4,67 q/mol olar.

Əksər halda elementlər hidrogenlə birləşmədiyinə görə, onların ekvivalenti oksigenə və ya ekvivalenti məlum olan başqa elementə görə təyin edilə bilər. Məsələn, Na₂O və MgO birləşmələrində 0,5 mol atom oksigenlə 1 mol atom natrium (23 q) və 0,5 mol atom maqnezium (12 q) birləşmişdir. Ona görə də həmin birləşmələrdə natrium və maqneziumun ekvivalenti və mol ekvivalent kütləsi uyğun olaraq $E(\text{Na}) = 1 \text{ mol}$, $M_{ekv}(\text{Na}) = 23 \text{ q/mol}$, $E(\text{Mg}) = 0,5 \text{ mol}$, $M_{ekv}(\text{Mg}) = 12 \text{ q/mol}$ olar.

Nəzəri olaraq elementin ekvivalent kütləsi onun nisbi atom kütləsinin valentliyinə olan nisbəti ilə hesablanır:

$$m_{ekv} = \frac{A_r}{V}$$

Aydındır ki, elementin valenti dəyişkən olduqda onun ekvivalenti də müxtəlif olur. Elementin mol kütləsi ilə oksidləşmə dərəcəsi (yaxud valentliyi) və mol ekvivalent kütləsi arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$m_{ekv} = \frac{M}{o.d.}; \quad m_{ekv} = \frac{M}{V}$$

Mürəkkəb maddələrin ekvivalent kütləsi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$m_{ekv} = \frac{M}{F}$$

burada: M – birləşmənin mol kütləsi, F isə əsaslarda hidroksil qruplarının sayını (yəni metalın valentliyini), turşularda onların əsaslığını, oksidlər və duzlarda isə metal atomları sayının valentliyinə hasilini göstərən kəmiyyətdir:

$$m_{ekv}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ q/mol}$$

$$m_{ckv}(H_3PO_4) = \frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98q/mol}{3} = 32,6 \text{ q/mol}$$

$$m_{ckv}(CaO) = \frac{M_{CaO}}{1 \cdot 2} = \frac{56q/mol}{2} = 28 \text{ q/mol}$$

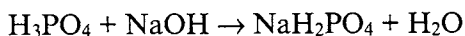
$$m_{ckv}(Al_2S_3) = \frac{M_{Al_2S_3}}{2 \cdot 3} = \frac{150q/mol}{6} = 25 \text{ q/mol}$$

Oksidlərin ekvivalent kütləsini onları təşkil edən elementlərin ekvivalent kütlələrini toplamaqla da tapmaq olar:

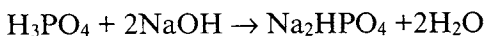
$$m_{ckv}(Na_2O) = m_{ckv}(Na) + m_{ckv}(O) = 23 + 8 = 31 \text{ q/mol}$$

$$m_{ckv}(Al_2O_3) = m_{ckv}(Al) + m_{ckv}(O) = 9 + 8 = 17 \text{ q/mol}$$

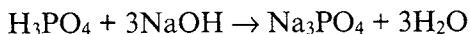
Birləşmələrin ekvivalenti reaksiyadan asılı olaraq dəyişə bilər. Bunu aşağıdakı misallarla izah etmək olar:



Bu reaksiyada natrium-hidroksidin bir molu ortofosfat turşusunun bir molu ilə qarşılıqlı təsirdə olduğundan, turşunun ekvivalenti onun mol kütləsinə bərabərdir.

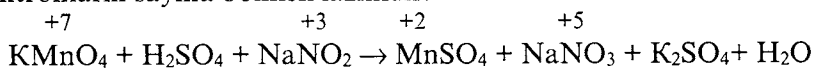


Göstərilən reaksiyada turşunun bir molu ilə natrium-hidroksidin iki molu reaksiyaya daxil olduğundan turşunun ekvivalenti 0,5 moldur.



Bu halda isə turşunun ekvivalenti 0,3 mol olar. Deməli, hər hansı bir duzu əmələ gətirən turşu və əsasın ekvivalentini təyin etmək üçün hesablamaları duzun alınma reaksiyasının tənliyinə əsasən aparmaq lazımdır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşdirici və ya reduksiyaediciyə ekvivalentini tapmaq üçün onların uyğun mol kütlələrini oksidləşmə və reduksiya proseslərində alınan və ya verilən elektronların sayına bölmək lazımdır:



$$m_{ckv}(KMnO_4) = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = 31,6 \text{ q/mol}$$

$$m_{ckv}(NaNO_2) = \frac{M_{NaNO_2}}{2} = 34,5 \text{ q/mol}$$

1803-cü ildə Rixter ekvivalentlər qanununu kəşf etmişdir.

Maddələr bir-biri ilə ekvivalent kütlələrinə mütənasib olaraq qarşılıqlı təsirdə olur. Bu qanunun riyazi ifadəsi belədir:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m'_{ekv}}{m''_{ekv}}$$

burada: m_1 və m_2 maddələrin kütləsi, m'_{ekv} və m''_{ekv} isə onların ekvivalent kütlələridir. Ekvivalentlər qanununun riyazi ifadəsini belə də yazmaq olar.

$$\frac{m_1}{m'_{ekv}} = \frac{m_2}{m''_{ekv}}$$

Maddənin kütləsi qramlarla verildikdə, m/m_{ekv} nisbəti onun mol ekvivalentlərinin sayını göstərir.

Reaksiyada iştirak edən maddələr qaz halında olduqda, qazın ekvivalentini həcm vahidləri ilə ifadə etmək olar. Məlumdur ki, eyni şəraitdə (eyni temperatur və təzyiqdə) qazın həcmi onun kütləsi ilə mütənasibdir. Buna əsasən ekvivalentlər qanunu belə də ifadə olunur: *Reaksiyaya daxil olan qazların həcmələrinin nisbəti onların ekvivalent həcmələrinin nisbəti kimidir:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V'_{ekv}}{V''_{ekv}}$$

burada: V_1 və V_2 birinci və ikinci qazın həcmi, V'_{ekv} və V''_{ekv} isə onların ekvivalent həcmləridir.

Hesablamalarda, bir qayda olaraq, hidrogen və oksigenin ekvivalent həcmindən istifadə olunur. Normal şəraitdə hidrogenin mol ekvivalentinin tutduğu həcm

$$V_{ekv}^{H_2} = \frac{22,4l/mol}{2} = 11,2l/mol \text{ olar.}$$

Oksigenin ekvivalenti, onun mol atomunun yarısına, yəni 1 molunun 1/4-nə bərabər olduğundan, oksigenin mol ekvivalentinin normal şəraitdə tutduğu həcm

$$V_{ekv}^{O_2} = \frac{22,4l/mol}{4} = 5,6l/mol \text{ olar.}$$

Reaksiyada iştirak edən maddələrdən biri bərk, ikincisi isə qaz halında olarsa, ekvivalentlər qanunu aşağıdakı tənliklə ifadə edilir:

$$\frac{m}{m_{\text{ekv}}} = \frac{V}{V_{\text{ekv}}}$$

burada: m və m_{ekv} uyğun olaraq bərk maddənin kütləsi və ekvivalent kütləsi, V və V_{ekv} isə qazın həcmi və ekvivalent həcmidir.

1.9. Həndəsi nisbətler qanunu

1803-cü ildə ingilis alimi C.Dalton maddənin quruluşu haqqındaki atomistik təsəvvürlərə əsaslanaraq həndəsi nisbətler qanununu irəli sürmüşdür:

İki element bir-biri ilə bir neçə birləşmə əmələ gətirərsə, onlardan birinin eyni kütlə miqdarına digər elementin ehtiyac etdiyi kütlə miqdarı düşür ki, onların bir-birinə nisbəti kiçik tam ədədlərin nisbəti kimi olur.

Dalton bu qanunu təcrübədə sübut etdi. O, metan və etilenin tərkibini öyrənərək müəyyən etdi ki, bu birləşmələrdə kütləcə bir hissə hidrogenə düşən karbonun kütlə miqdarı 3:6 və ya 1:2 kimidir (metanda 4:12=1:3; etilendə 4:24=1:6). Belə kiçik tam ədədlər nisbətini Dalton karbonun oksidlərində də müşahidə etmişdir. O göstərmişdir ki, karbon-dioksiddə oksigenin eyni kütlə miqdarına (8) uyğun gələn karbonun miqdarı (3), karbon -monooksiddəkinə (6) nisbətən iki dəfə azdır. 1810-cu ildə İsveçrə alimi Y.Berselius müxtəlif elementlərin oksidlərini öyrənərək həndəsi nisbətler qanununun doğru olduğunu bir daha sübut etmişdir.

Daltonun həndəsi nisbətler qanununu azot oksidlərinin misalında daha yaxşı izah etmək olar. Azot oksidlərində azot ilə oksigenin birləşdiyi kütlə nisbətləri belədir:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
28:16	14:16	28:48	14:32	28:80

Azotun eyni kütlə miqdarına, yəni 14 qramına düşən oksigenin kütlə miqdarları isə aşağıdakı kimidir:

14:8	14:16	14:24	14:32	14:40

Bu nisbətlərdən aydın olur ki, azotun eyni miqdarına düşən oksigenin miqdarlarının bir-birinə nisbəti, sadə tam ədədlərin nisbəti kimidir:

$$8 : 16 : 24 : 32 : 40 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$$

Beləliklə, Dalton elementlərin kimyəvi birləşmələrə kiçik tam ədədlər kimi daxil olduğunu müəyyən etmişdir. O, apardığı təcrübələrə əsasən kimya elminə maddələri əmələ gətirən ən kiçik hissəciklər mənasında atom anlayışını daxil etmişdir.

Dalton XIX əsrin birinci yarısının görkəmli kimyaçılarından biri olan Berseliusa yazırdı: Atomistik nəzəriyyəsiz həndəsi nisbətlər qanunu tam təsəvvür olaraq qalardı. Beləliklə, atomistik nəzəriyyə kimya elminin müasir inkişaf mərhələsinə keçməsi üçün zəmin yaratdı.

Həndəsi nisbətlər qanunundan iki mühüm nəticə çıxır:

1. İki element bir-biri ilə bir neçə birləşmə əmələ gətirdikdə, onların kütlə ilə tərkibi fasiləsiz olaraq deyil, sıçrayışla dəyişir.

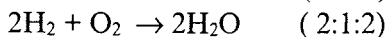
2. Elementlərin birləşdiyi kütlə miqdarının dəyişilməsi nəticəsində yeni maddənin əmələ gəlməsi yeni xassələrin yaranmasına səbəb olur. Bu isə təbiətin ümumi qanunu olan kəmiyyətin keyfiyyətə keçməsi qanununa parlaq misaldır.

1.10. Həcm nisbətləri qanunu

Fransız alimi J.Gey-Lüssak 1805-ci ildən başlayaraq qazlar arasında gedən reaksiyaları öyrənmiş və aldığı nəticələr əsasında 1808-ci ildə həcm nisbətləri qanununu kəşf etmişdir:

Eyni temperatur və təzyiqdə reaksiyaya daxil olan qazların həcmələrinin bir-birinə və reaksiyadan alınan qaz halında maddələrin həcmələrinə nisbəti sadə tam ədədlərin nisbəti kimidir.

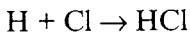
Məsələn, hidrogenlə xlorun, oksigenin, azotun birləşmə reaksiyalarında müşahidə edilən həcm nisbətləri aşağıda göstərilir:



Göründüyü kimi, göstərilən qazların həcm nisbətlərindən asılı olmayaraq, bütün hallarda qaz halında iki həcm maddə alınır.

Berselius alınan nəticələrin səbəbini izah etmək üçün belə bir ehtimal irəli sürür: *«Bəsit qazların bərabər həcmlərində bərabər miqdarda atom olur»*.

Buradan belə nəticə çıxır ki, qazların bərabər həcmlərinin kütlə nisbətləri, onların atom kütlələrinin nisbəti kimi olmalıdır. Lakin Berseliusun fərziyyəsi bir çox hallarda təcrübədən alınan nəticələrlə düz gəlmirdi. Doğrudan da, əgər qazların bərabər həcmələrində bərabər sayda atom vardırısa, onda bir həcm hidrogenlə bir həcm xlorid yalnız bir həcm hidrogen-xlorid qazı alınmalı, reaksiyanın tənliyi isə aşağıdakı kimi göstərilməli idi:

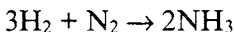
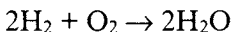


Göründüyü kimi, bu halda 2 həcm əvəzinə 1 həcm hidrogen-xlorid qazı alınır. Təcrübədən alınan nəticələrin nəzəriyyə ilə uyğun gəlməməsi halları başqa reaksiyalarda da müşahidə edilirdi. Buna görə də Gey-Lüssakın aldığı nəticələri atomistik nəzəriyyə əsasında izah etmək mümkün olmurdu. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, bu uyğunsuzluğa başda Berselius və Dalton olmaqla, bir sıra kimyaçılar tərəfindən molekulun sərbəst halda mövcud olmasının qəbul edilməməsi səbəb olmuşdur.

Gey-Lüssak tərəfindən alınan nəticələrin düzgün izah edilməsində 1811-ci ildə İtaliya fiziki A.Avoqadronun irəli sürdüyü fərziyyə mühüm rol oynadı.

1.11. Avoqadro qanunu

1860-cı ilə qədər Avoqadro qanunu qəbul edilmədiyindən o, uzun müddət bir fərziyyə olaraq qalmışdır. Bu fərziyyədə deyilirdi: *Eyni temperatur və təzyiqdə bütün qazların bərabər həcmələrində bərabər sayda molekul olur*. Avoqadrodan üç il sonra 1814-cü ildə bu fərziyyə müstəqil olaraq fransız fiziki A.Amper tərəfindən də irəli sürülmüşdür. Avoqadro-Amper fərziyyəsində molekula maddənin müstəqil yaşaya bilən ən kiçik hissəciyi kimi baxılırdı. Başqa sözlə desək, Avoqadronun fikrincə, bəsit qazlar molekul halında olur, yəni onların molekulları iki atomdan ibarətdir. Buna görə də hidrogen ilə xlor arasında gedən reaksiyaya $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ tənliyi uyğun gəlir. Tənlikdən göründüyü kimi bir həcm hidrogen və bir həcm xlorid iki həcm hidrogen-xlorid alınır. Gey-Lüssakın başqa təcrübələrdən aldığı nəticələr də eyni qayda ilə izah olunur:



Həcmi nisbətlər qanununun düzgün izah olunmasına baxmayaraq, Avoqadro fərziyyəsi onun müasirləri tərəfindən qəbul edilməmişdir. Bunun da başlıca səbəbi 1819-cu ildə Berselius tərəfindən irəli sürülən elektrokimyəvi (dualist) nəzəriyyə idi. Bu nəzəriyyəyə görə, metal atomlarında izafi müsbət yük, qeyri-metal atomlarında isə izafi mənfi yük vardır. Reaksiyada həmin yüklərin qarşılıqlı cazibəsi nəticəsində onlar birləşir. Elektrokimyəvi nəzəriyyə ion quruluşlu birləşmələr haqqında olan müasir təsəvvürlərə mahiyyət etibarilə yaxın olsa da, bir çox qeyri-üzvi birləşmələrin əmələ gəlməsini, xüsusilə kimyəvi rabitənin növlərini izah etmirdi. Beləliklə, elektrokimyəvi nəzəriyyə molekulların iki eyni atomdan ibarət olmasını inkar edirdi.

Üzvi kimyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq, Berseliusun elektrokimyəvi nəzəriyyəsi 1840-cı ildə öz mahiyyətini tamamilə itirdi.

Beləliklə, XIX əsrin ortalarında kimyaçıların nəzəri təsəvvürlərində vahid bir fikir yox idi. Odur ki, onlardan bəziləri yalnız atomistik nəzəriyyəni, başqaları isə atomla yanaşı molekulların da mövcud olduğunu qəbul edirdilər. Bu təsəvvürlərin hansının üstünlük təşkil etdiyi müəyyən olunmadığından, üçüncü qrup kimyaçıları elementlərin yerləşdikləri kütlə miqdarı və ya ekvivalent haqqında təsəvvürlərlə kifayətlənirdilər. Bir çox hallarda atom, molekul, atom kütləsi, molekul kütləsi və ekvivalent kimi anlayışlar dolaşmaq salınırdı. Bu isə bəzən atomistik nəzəriyyənin özünü belə, şübhə altına alırdı.

Bütün bu çətinliklərin aradan qaldırılmasında, eləcə də Avoqadro fərziyyəsinin qəbul edilməsində italyan alimi Kanissaronun gördüyü işlər böyük rol oynadı. 1858-ci ildə Kanissaronun «Kimya fəlsəfəsi kursunun konspekti» adlı kitabı nəşr olundu. O, bu əsərində kimyanın əsas məsələləri haqqında öz fikirlərini irəli sürməklə bərabər atom və molekul kütlələrinin dəqiq təyini üsullarını vermişdir. Kanissaro öz kitabını Avropanın görkəmli kimyaçılarına göndərdi və onlardan bəzilərinin təşəbbüsü ilə 1860-cı ilin sentyabr ayında Almaniyanın Karlsrue şəhərində kimyaçıların birinci ümumdünya qurultayı çağırıldı. Qurultayda demək olar ki, bütün dövlətlərin kimyaçıları, o cümlədən N.N.Zinin, D.İ.Mendeleyev və başqa rus alimləri olmaqla təxminən 150 nümayəndə iştirak etmişdir. Qurultayda Kanissaro atom və molekul anlayışları haqqında öz fikirlərini şərh edərək, Avoqadro fərziyyəsinin doğru olduğunu qəbul etdi. Bundan başqa o, atom,

mollekul, ekvivalent, atom və molekul kütlələri anlayışlarının düzgün ifadəsini verdi. Qurultay Kanissaronun işlərini bəyənərək, atom ilə molekul arasında kəskin fərq qoymağı qərara aldı və Avoqadro fərziyyəsi bir qanun kimi qəbul edildi.

Qurultayın qərarları kimyanın sonrakı inkişafında mühüm rol oynadı. Atomistik nəzəriyyə maddənin quruluşu haqqında yeni təsəvvürlərlə – molekul anlayışı ilə tamamlandı və beləliklə də, atom-molekul təliminin əsası qoyuldu. 1910-cu ildə Fransa alimi J.Perren atom və molekulaların reallığını təcrübədə sübut etdikdən sonra atom-molekul nəzəriyyəsi qəbul edilmiş bir təlim oldu.

Atom-molekul nəzəriyyəsinə görə, molekul maddənin sərbəst halda yaşaya bilən və onun kimyəvi xassələrini daşıyan ən kiçik hissəciksidir. Molekulların kimyəvi xassələri onların tərkibi və quruluşu ilə müəyyən edilir. Atom bəsit və mürəkkəb maddələrin tərkibinə daxil olan və elementin kimyəvi xassələrini daşıyan ən kiçik hissəcikdir. Atomun kimyəvi xassələri onun quruluşu ilə müəyyən edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, maddənin bir molekulunu onun fiziki xassələrini daşıya bilməz. Hər maddənin kimyəvi xassələri ilə yanaşı, onun müəyyən sıxlığı, donma, ərimə və qaynama temperaturu kimi fiziki xassələri də vardır. Bundan başqa hər bir maddə istənilən əqrekat halında ola bilər. Maddənin bu xassələrə malik olması yalnız külli miqdarda molekulaların toplanması və onların arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsinin yaranması nəticəsində mümkündür. Odur ki, təklikdə götürülmüş molekul bu xassələrə malik deyil. Məsələn, suyun bir molekulunun qaynama temperaturu 100°C -ə bərabərdir demək yanlışdır.

Molekul kütləsinin təyini nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif maddələrin molekulunda olan atomların sayı müxtəlifdir. Məsələn, təsirsiz qazların molekulaları biratomludur. Bu halda atom və molekul anlayışı eyni mənə daşıyır. Hidrogen, oksigen, azot, xlor və bəsit qazların molekulaları ikiatomludur. Fosforun, arsenin molekulaları dörd, kükürdün hər molekulunu isə səkkiz atomdan ibarətdir.

Kimyəvi reaksiyalarda bəsit və mürəkkəb maddələrin molekulaları onları təşkil edən atomlara ayrılır. Atom isə kimyəvi üsullarla daha kiçik hissəciklərə bölünür.

Hazırda Avoqadro fərziyyəsi bir sıra təcrübi faktlar əsasında yoxlanılmış və kimyanın əsas qanunlarından biri kimi qəbul edilmişdir. Qanun riyazi olaraq $n=kV$ düsturu ilə ifadə olunur.

burada: n – qaz molekullarının sayı, V – qazın həcmi, k isə təzyiq və temperaturdan asılı olan mütənasiblik əmsəlidir.

Avoqadro qanunundan aşağıdakı nəticələr alınır:

1. Normal şəraitdə (0°C temperaturda və 1 atm təzyiqdə) istənilən qazın bir molu 22,4 litr həcm tutur. Məlumdur ki, qazın mol kütləsini həmin qazın bir litrinin normal şəraitdəki kütləsinə (sıxlığına) böldükdə onun bir molunun həcmi tapmaq olar:

$$V_{H_2} = \frac{2,016q}{0,09q/l} = 22,4l$$

$$V_{O_2} = \frac{32q}{1,43q/l} = 22,4l$$

$$V_{CO} = \frac{28,01q}{1,25q/l} = 22,4l$$

burada: 0,09; 1,43; 1,25 uyğun olaraq hidrogen, oksigen və karbon mono-oksidin bir litrinin kütləsidir.

2. Qaz halında olan maddənin molekul kütləsi onun hidrogenə görə sıxlığının (D_{H_2}) iki mislinə bərabərdir (səh.25).

3. Bəsit qazlar (təsirsiz qazlardan başqa) ikiatomlu molekul şəklində olur (N_2 , O_2 , H_2 , Cl_2 , F_2 və s.)

4. Qazın bir molunda olan molekulların sayı, eləcə də onun bir mol atomunda olan atomların sayı $6,023 \cdot 10^{23}$ bərabərdir. Bu ədəd Avoqadro ədədi adlanır və N_A ilə işarə olunur.

Avoqadro ədədini müxtəlif fiziki üsullarla hesablamaq mümkündür. Bu üsullardan biri qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsaslanır. J.Perren qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, 1910-cu ildə apardığı təcrübələrdə molekulların mövcud olduğunu sübut etməklə yanaşı, qazın bir molunda olan molekulların sayını da hesablamağa müvəffəq olmuşdur. O, hesablama apardıqda Qalileyin (1686) və Laplasın (1786) hipsometrik qanununa əsaslanmışdır. Bu qanuna görə, hər hansı h sm yüksəklikdə P_0 və P_1 təzyiqləri arasında belə bir asılılıq mövcuddur:

$$\ln \frac{P_0}{P_1} = \frac{Mg}{RT} h$$

burada: M -tədqiq edilən qazın orta molekul kütləsi, g -sərbəstdüşmə təcili, R -universal qaz sabiti, T isə mütləq temperaturdur.

Bu düstur vasitəsi ilə hesablama göstərir ki, atmosfer təzyiqi 6 km hündürlükdə iki dəfə azalır. Perren öz təcrübələrində qummiqutun suspenziyasını hazırlamaqla süni atmosfer yaratmışdır. O, hesablama apardıqda P_0 və P_1 təzyiqləri əvəzinə suspenziyanın müxtəlif hündürlüyündə olan hissəciklərin sayını n_0 və n_1 , molekul kütləsinin əvəzinə isə bir hissəciyin kütləsi m ilə Avoqadro ədədi N_A hasilini göstərmişdir:

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{mN_A g}{RT} h$$

Təcrübələrin birində Perren $T=293$ K temperatur şəraitində radiusu $r=2,1 \cdot 10^{-5}$ sm olan qummiqut hissəcikləri üzərində müşahidə aparmışdır. O, qummiqutun sıxlığı $1,19$ q/sm³ olduğundan, onun bir hissəciyinin kütləsini hesablamışdır:

$$m = 1,33 \pi (2,1 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (1,19 - 1,0) \cdot 981 = 7,22 \cdot 10^{-12} \text{ q}$$

Perren kameranın dibində hündürlüyü $1,1 \cdot 10^{-2}$ sm olan iki yüksəklik üçün hissəciklərin sayı arasında $n_0:n_1=100:12$ nisbətini almışdır. O, bu qiymətləri sonuncu düsturda yerinə yazaraq Avoqadro ədədini hesablamışdır:

$$\ln \frac{100}{12} = \frac{N_A \cdot 7,22 \cdot 10^{-12} \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{8,315 \cdot 10^7 \cdot 293}$$

buradan $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$ 1/mol olar.

Beləliklə, Perrenin aldığı nəticə başqa üsullarla alınan ədədin qiymətindən az fərqli olmuşdur.

Avoqadro ədədini hesablamaq üçün elektronun yükü ilə Faradey ədədi arasında müəyyən edilmiş asılılıqdan da istifadə etmək olar:

$$N_A = \frac{F}{e} = \frac{96493}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$$

Avoqadro ədədi atom və molekulların kütləsini hesablamağa imkan verir. Məsələn, suyun bir molekuluğun kütləsi

$\frac{18g/mol}{6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}} = 3 \cdot 10^{-23}$ qramdır. Maye halda bir mol suyun həcmi 18 sm^3 olduğundan (suyun sıxlığı $1q/\text{sm}^3$ -dir) Avoqadro ədədindən istifadə etməklə su molekulunun tutduğu həcmi və hidrogenin bir atomunun kütləsini hesablamaq olar:

$$V_{H_2O} = \frac{18}{6,023 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ sm}^3$$

$$m_H = \frac{1,008}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,674 \cdot 10^{-24} q$$

Avoqadro ədədinin böyüklüyünü təsəvvür etmək üçün bir neçə misal göstərək:

1. Fərz edək ki, suyun bir molu, yəni 18 qramı Yer kürəsi üzərində bərabər yayılmışdır. Hesablama göstərir ki, bu halda hər sm^2 sahəyə 100000 molekul düşər.

2. Hidrogenin bir molunda olan molekulları sapa düzmək mümkün olsaydı, onu Yer kürəsi ətrafında 3 milyon dəfə dolandırmaq olardı (Yer kürəsi ekvatorunun uzunluğu 40000 km-dir).

Qazların molekulları arasındakı məsafə molekulun ölçüsünə nisbətən çox böyük olduğuna görə yalnız qaz halında olan maddələr Avoqadro qanuna tabe olur. Deməli, bu məsafəyə düşən həcm də molekulun həcmindən böyükdür. Odur ki, qazın həcmi molekullar arası məsafə müəyyən edir. Təzyiq və temperatur eyni olduqda bütün qazların molekulları arasındakı məsafə təqribən eyni olduğundan, onların bərabər həcmələrində olan molekulların sayı da eyni olur. Bərk və maye maddələrin molekulları arasındakı məsafə, demək olar ki, molekulların bir-birinə toxunacağı dərəcədə kiçikdir. Odur ki, belə maddələrin həcmi molekulların ölçüsündən asılıdır. Doğrudan da, bir qram dəmir ilə bir qram alüminiumun və ya eyni kütlədə götürülmüş su ilə spirtin tutduqları həcm müxtəlifdir.

Yüksək təzyiq və aşağı temperaturda da qazlar Avoqadro qanununa tabe olmur. Bu da onların molekulları arasında olan məsafənin həddən artıq azalması ilə izah olunur.

Maddə kütləsinin saxlanması, tərkibin sabitliyi, ekvivalentlər, həndəsi nisbətələr qanunu kimi həcmi nisbətələr və Avoqadro qanunu da stexiometrik qanunlar adlanır. Bunlar reaksiyaya daxil olan və reaksiya nəticəsində alınan maddələr üzərində aparılan miqdari

hesablamalara əsaslanır. Kimyəvi formul və tənliklərdən istifadə edərək aparılan müxtəlif hesablamalar məcmuuna stexiometriya deyilir. Stexiometrik miqdar dedikdə reaksiyanın tənliyinə uyğun gələn miqdar nəzərdə tutulur.

1.12. Qazların kinetik nəzəriyyəsi

Qazların kinetik nəzəriyyəsi 1788-ci ildə İsveçrə alimi D. Bernulli tərəfindən irəli sürülmüş, sonralar isə ingilis alimi K. Maksvel (1860), Avstriya alimi L. Bolsman (1870) və alman alimi R. Klauzius (1875) tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Bu nəzəriyyəyə əsasən qazların temperaturu və təzyiqi onların molekullarının fasiləsiz hərəkəti nəticəsində yaranır. Qaz molekullarının xaotik hərəkəti nəticəsində yaranan enerji molekulun kinetik enerjisi olmaqla yanaşı, onun daxili enerjisinin müəyyən hissəsini təşkil edir. Temperaturun artması molekulun daxili enerjisinin artmasına səbəb olur. Başqa sözlə desək, molekulların orta kinetik enerjisi qazın təbiəti və həcmindən deyil, yalnız temperaturdan asılıdır. Bu qanunauyğunluq Gey-Lüssak və sonralar Coul tərəfindən təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir. Kran vasitəsilə bir-biri ilə birləşdirilmiş boş və qazla dolu iki qab kalorimetmə qoyulur. Birləşdirici kran açıldıqda qazın müəyyən miqdarı boş qaba keçir və nəhayət, hər iki qabda təzyiq bərabərləşir. Bu halda kalorimetrdə temperatur dəyişikliyi müşahidə edilmir. Qazların təbiətindən asılı olmayaraq göstərilən təcrübənin nəticəsi eyni olur. Mühitin temperaturu artdıqda molekulların sürəti, habelə onların toqquşmalarının sayı və təzyiqi artır. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə qaz qarışığının molekulları biri digəri ilə saniyədə təxminən 10^9 dəfə toqquşur. Hər toqquşmadan sonra molekulun düzxətli hərəkəti pozulur. Odur ki, qaz molekulları daim xaotik hərəkət edir və onların qət etdikləri yol sınıq xətlərlə göstərilir. Bu halda hər hansı iki molekul arasındakı sərbəst yolun (molekulların bir-biri ilə toqquşmadan getdiyi yolun uzunluğuna sərbəst yol deyilir) orta uzunluğu təxminən 10^{-5} sm təşkil edir. Aydındır ki, təzyiqin kiçik qiymətlərində bu məsafə bir qədər böyük olmalıdır. Məsələn, 0,1 atm. təzyiqdə sərbəst yolun uzunluğu 0,1 mm-ə bərabər olur. Molekulların hərəkət sürətinin böyük olmasına baxmayaraq, onların diffuziya sürəti nisbətən kiçik olur. Bu isə onların sərbəst yolunun orta uzunluğunun çox kiçik olması ilə izah olunur.

Qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsasən, onların molekulları son dərəcə kiçik elastik kürəciklər şəklində təsəvvür edilir. Molekullar arasındakı toqquşmalar elastiki olduğundan onların hərəkət istiqaməti dəyişir, lakin molekulların ümumi enerjisi dəyişmir.

Tutaq ki, tilinin uzunluğu l olan kubun daxilində N sayda biratomlu qaz vardır. Qazın hər molekulunun kütləsi m , orta hərəkət sürəti isə v -dir. Bu halda qazın təzyiqi kubun divarının vahid səthinə düşən qüvvə ilə ölçülür:

$$P = \frac{F}{S} \text{ və ya } P = \frac{F}{l^2}$$

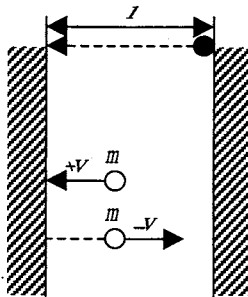
Məlumdur ki, qüvvə kütlə ilə təcilin hasilindən, təcil isə öz növbəsində sürətin vahid zamanda dəyişməsinə bərabərdir:

$$F = m a; \quad a = \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

Buradan $F = m \frac{\Delta v}{\Delta t}$ alırıq. Onda $P = \frac{F}{l^2}$ düsturunu aşağıdakı

şəkildə yazmaq olar: $P = \frac{m \Delta v}{l^2 \Delta t}$

Molekulun qabın divarına tərəf gətirdiyi sürət ($+v$) ilə divara vurulan zərbədən sonra qayıtdığı sürəti ($-v$) arasındakı fərq onun sürətinin dəyişməsinə göstərir (şəkil 1.1.). Odur ki, qabın divarına vurulan zərbə



Şəkil 1.1. Molekulun qabın divarı ilə toqquşmasına qədər və sonrakı hərəkəti

nəticəsində molekulun sürətinin dəyişməsinə aşağıdakı düsturla ifadə etmək olar.

$$\Delta v = v - (-v) = 2v$$

Δv -nin qiymətini sonuncu tənlikdə yerinə yazdıqda, verilmiş həcmdəki (kubda) təzyiq üçün aşağıdakı ifadə alınır:

$$P = \frac{2mv}{l^2 \Delta t}$$

Eyni divara vurulan iki zərbə arasındakı vaxt qarşı-qarşıya duran tərəflər arasında iki dəfə qət edilən məsafənin ($2l$) molekulun sürətinə olan nisbəti ilə ölçülür:

$$\Delta t = \frac{2l}{v}$$

Bu qiyməti sonuncu ifadədə yerinə yazsaq, və kubun həcmi (V) molyar həcm (V) ilə əvəz etsək yaza bilərik:

$$P = \frac{2v \cdot mv}{2l^3} = \frac{mv^2}{V}$$

Tutaq ki, kubun daxilində qaz molekulları xaosik deyil, bir-birinə perpendikulyar olan üç istiqamətdə hərəkət edir: yuxarı – aşağı, sağa-sola və irəli-geri. Belə bir ehtimal ona görə mümkündür ki, qazın makro kəmiyyətləri – P , V , T xaosik hərəkətdə olduğu kimi dəyişmir. Beləliklə, qəbul etmək olar ki, qazın $1/3$ hissəsi bir istiqamətdə, digər $1/3$ -i başqa, qalan hissəsi isə üçüncü bir istiqamətdə hərəkət edir. Bu halda vahid zaman ərzində kubun tərəfinin vahid səthinə zərbə vuran molekulların sayı $1/3 N_A$ təşkil edir və təzyiqin qiyməti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$P = \frac{1}{3} N_A \frac{mv^2}{V} \quad \text{və ya} \quad PV = \frac{1}{3} N_A \cdot mv^2$$

Bu ifadə qazların kinetik nəzəriyyəsinin əsas tənliyidir. Bu tənliklə Avoqadro, Boyle-Mariot, Gey-Lüssak qanunu və başqa qaz qanunları izah olunur.

Mendeleyev-Klapeyron tənliyini ($PV=RT$) nəzərə alaraq, yaza bilərik:

$$RT = \frac{1}{3} N_A mv^2$$

Qazın kinetik enerjisinin ifadəsini müəyyən etmək üçün tənliyin hər iki tərəfini ikiyə bölmək lazımdır:

$$\frac{RT}{2} = \frac{1}{3} N_A \frac{mv^2}{2} \quad \text{və ya} \quad \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

Tənlikdəki $\frac{mv^2}{2}$ nisbəti qazın bir molekulunun kinetik enerjisidir.

Onu E_{kin} ilə işarə edək:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$\frac{R}{N_A}$ nisbəti Bolsman sabiti adlanır və K ilə işarə olunur:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} KT$$

Qazın bir molekulunu üçün $K=1,38 \cdot 10^{-23}$ C olur.

Beləliklə, ideal qazın orta kinetik enerjisi mütləq temperaturla düz mütənəsbidir. Deməli, mütləq temperatur ideal qazın kinetik enerjisinin ölçüsüdür. Sonuncu tənliyi qazın iki temperatur halı üçün göstərək:

$$E_1 = \frac{3}{2} KT_1 \quad \text{və} \quad E_2 = \frac{3}{2} KT_2$$

Aydındır ki, $T_1=T_2$ olarsa, $E_1=E_2$ olar. Buradan belə nəticə çıxır ki, kinetik enerji yalnız mütləq temperaturun funksiyasıdır. $E_{kin}=f(T)$. O, qazın təzyiqindən, həcmindən, yaxud onun təbiətindən asılı deyil. Beləliklə, mütləq sıfır və ona yaxın temperaturda molekulların irəliləmə hərəkəti dayanır və $E_{kin}=0$ olur. Lakin alınan nəticə heç də materiyanın hərəkətinin tam dayanmasını sübut etmir, çünki bu halda yalnız irəliləmə hərəkəti yoxdur, atom və molekulların daxili hərəkəti isə saxlanılır.

II fəsil. Atomun quruluşu və D.İ.Mendeleyevin dövrü qanunu

2.1. Atomun quruluşu haqqında ümumi məlumat və Rezerfordun atomun planetar modeli

atomun mürəkkəb olduğunu sübutları

XIX əsrin axırlarına qədər atom bölünməz hissəcik kimi qəbul edilirdi. Hələ 1871-ci ildə D.İ.Mendeleyev yazırdı: «Hələlik atomun mürəkkəb tərkibə malik olması haqqında təcrübi əsas yoxdur. Lakin tərtib etdiyim dövrü asılılıq çox güman ki, atomun mürəkkəb olması ehtimalını təsdiq edə bilər».

Qazların elektriki keçirməsi, fotoeffekt, elektroliz və radioaktivlik hadisəsinin öyrənilməsi nəticəsində atomun mürəkkəb quruluşa malik olması sübut edildi. Atomun mürəkkəbliyini təsdiq edən ilk təcrübi fakt katod şüalarının kəşfi ilə yarandı. Katod şüaları 1789-cu ildə ingilis alimi U.Kruks tərəfindən kəşf edilmişdir. Katod şüalarını almaq üçün havası çıxarılmış şüşə boruya katod və anod lehirlənir. Elektrodlar arasında gərginlik yaratdıqda katoddan düzxətli şüalar ayrılaraq şüşəyə düşdüyü hissəni işıqlandırır. Öyrənilmişdir ki, katoddan ayrılan şüalar elektrik və ya maqnit sahəsində müsbət qütbə tərəf meyl edir. Bununla da müəyyən edilmişdir ki, katod şüaları mənfi yüklü hissəciklər selindən ibarətdir. Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, metalları közərtədikdə, hətta qələvi metalları işıqlandırdıqda onlardan mənfi yüklü hissəciklər ayrılır.

1897-ci ildə ingilis alimi C.Tomson katod şüaları hissəciyinin yükünü təyin edərək onlara elektron (cəzəbmə mənasında yunan sözü olub kəhrəbə deməkdir) adı verdi. Hissəciyin yükünün kütləsinə nisbəti

$$\frac{e}{m} = 1,759 \cdot 10^8 \text{ Kl/q} \text{ -dir. Digər tərəfdən müəyyən edilmişdir ki,}$$

hissəciyin elementar yükü $1,602 \cdot 10^{-19}$ kulondur. Bunlara əsaslanaraq elektronun kütləsi hesablanmışdır:

$$m = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}}{1,759 \cdot 10^8 \text{ Kl/q}} = 9,11 \cdot 10^{-28} q$$

Müəyyən edilmişdir ki, elektronun kütləsi ən yüngül olan hidrogen atomu kütləsindən ≈ 1840 dəfə azdır:

$$\frac{m_e}{m_H} = \frac{9,11 \cdot 10^{-28}}{1,674 \cdot 10^{-24}} \approx \frac{1}{1840}$$

Məlumdur ki, elektrolitdən 96500 Kl elektrik yükü keçdikdə elektrodlar üzərində bir mol-atom birvalentli element toplanır. Bir mol-atomda $6,02 \cdot 10^{23}$ atom olduğunu nəzərə alaraq birvalentli ionun yükünü hesablamaq olar:

$$\frac{96500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$$

1 Kl = $3 \cdot 10^9$ el.st vahid olduğunu nəzərə alaraq birvalentli ionun yükünü el.st. vahidlə ifadə etmək olar:

$$1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 \text{ el.st. vahid} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ el.st. vahid}$$

1887-ci ildə alman alimi Herss müəyyən etmişdir ki, ultrabənövşəyi şüa metalın səthinə yönəldikdə, ondan mənfi yük ayrılır və metalın səthi müsbət yüklənir. Fotoeffekt adlanan bu təcrübə ilə elektronun enerjisi və sayı müəyyən edilmişdir. Fotoeffekt hadisəsi atomun mürəkkəb quruluşu malik olmasını sübut etdi.

Elektroliz prosesi və radioaktivlik hadisəsinin kəşfi atomun mürəkkəb quruluşu malik olduğunu qəti təsdiq etdi.

1896-cı ildə fransız alimi A.Bekkerel fosforessensiya hadisəsini öyrəndikdə müşahidə etmişdir ki, uran filizi qabaqcadan işıqlandırılmadıqda belə özündən şüa buraxır. Sonralar bu hadisəni ətraflı öyrənənlər Mariya Skladovskaya Kuri və Pyer Kuri olmuşdur. Onlar göstərmişlər ki, urana yaxın torium elementi də öz-özünə şüalanır. Bu hadisəyə radioaktivlik adı verilmişdir. Onlar uran filizlərini tədqiq etdikdə urana nisbətən daha yüksək radioaktivliyə malik olan iki element kəşf etmişlər. Bu elementləri polonium və radium adlandırmışlar (latınca Polonia Polşa, radius isə şüa deməkdir).

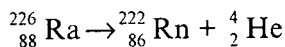
✧ İngilis alimi E.Rezerford müəyyən etmişdir ki, radioaktiv şüalar elektrik və ya maqnit sahəsində üç növ şüaya ayrılır. Bunlara α -, β - və γ -şüaları adı verilmişdir. Elektrik və ya maqnit sahəsində α -şüalar mənfi, β -şüalar isə müsbət qütbə doğru meyli edir. γ -şüalar neytral hissəciklərdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, α -, β - və γ -şüalar təbiət etibarlı ilə bir-birindən kəskin sürətdə fərqlənir.

α -Şüaların sürəti saniyədə 20000 km-dir. α - Hissəciyin kütləsi 4, yükü isə +2-dir. Başqa sözlə desək, hər bir α - hissəcik ikiqat ionlaşmış helium atomudur. Onlar maneədən zəif nüfuzetmə və yüksək ionlaşdırma qabiliyyətinə malikdir.

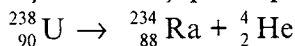
β - Şüalar təbiət etibarilə katod şüalarıdır. Onların sürəti müxtəlif olmaqla saniyədə 100000 km-dən işıq sürətinə qədərdir; α -şüalardan 100 dəfə artıq nüfuzetmə və nisbətən az ionlaşdırma qabiliyyətinə malikdir.

γ -Şüalar kiçik dalğa uzunluğuna ($\lambda \leq 0,1\text{nm}$) malik elektromaqnit dalğalardır. Yüksək nüfuzetmə qabiliyyətinə malik olduqlarından onlar 1 sm qalınlıqda qurğuşun təbəqəsindən keçir.

Rezerfordun sonrakı tədqiqatları göstərmişdir ki, radioaktiv şüalanma nəticəsində bir element başqasına çevrilir. O müşahidə etmişdir ki, radiumun düzünü havada saxladıqda havanın özü şüa mənbəyinə çevrilir. Lakin havanın şüalanması uzun sürmür və tezliklə dayanır. Bu hadisə radioaktiv element olan radonun kəşfinə səbəb olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, radon radiumun radioaktiv parçalanma məhsuludur:



Sonralar məlum oldu ki, radiumun özü də radioaktiv çevrilmə məhsuludur. Bu çevrilmələrin son məhsulu radioaktiv xassələrə malik olmayan qurğuşundur. Radioaktiv elementlər yarımparçalanma dövrü ilə xarakterizə olunur. Yarımparçalanma dövrü $T_{1/2}$ ilə işarə edilir. Məsələn, uranın yarımparçalanma dövrü 4,5 mlrd il, radiumunkü 1620 il, radonunkü 3,85 gün, poloniumunkü isə $3 \cdot 10^{-7}$ saniyədir. ${}^{238}_{90}\text{U}$ üçün $T_{1/2} = 4,5$ mlrd. il o deməkdir ki, 1 q uranın 4,5 mlrd. ildən sonra yarısı parçalanacaq, yarısı isə parçalanmamış qalacaqdır:



1903-cü ildə ingilis alimləri F.Soddi və K.Fayans elementlərin α - və β -parçalanması əsasında yerdəyişmə qanununu kəşf etmişlər:

α -Parçalanma nəticəsində atomun nüvəsindən iki proton və iki neytron ayrılır. Bu isə yükün iki və kütlənin dörd vahid azalmasına səbəb olur. Beləliklə, α - parçalanma nəticəsində əmələ gələn yeni elementin sıra nömrəsi dövrü sistemdə iki vahid kiçilir.

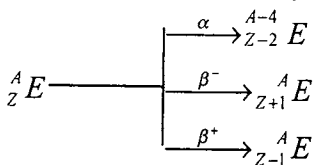
β -Parçalanma neytronun proton və elektrona çevrilməsi ilə əlaqədardır:

neytron $\rightarrow$ proton + elektron

Qeyd etmək lazımdır ki, proton və neytronun bir-birinə çevrilməsi nəticəsində neytrino və antineytrino kimi elementar hissəciklər də əmələ gəlir. Lakin sükunət kütləsi və yükü sıfıra bərabər olduğundan radioaktiv çevrilmələrdə onların iştirakı nəzərə alınmır.

Beləliklə, β -parçalanma nəticəsində elementin sıra nömrəsi bir vahid artır, kütləsi isə dəyişmir. γ -Şüalanma nəticəsində isə elementlərin yükü və kütləsi dəyişmir. Radioaktiv parçalanmada pozitron (β^+) ayrılırsa, elementin sıra nömrəsi bir vahid azalır, kütləsi dəyişmir.

Yerdəyişmə qanunu ümumi şəkildə aşağıdakı sxemlə göstərilir:

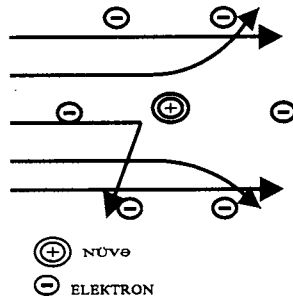


Atomun mürəkkəb quruluşa malik olmasını rentgen şüalarının tədqiqi bir daha sübut etdi. 1895-ci ildə alman alimi V. Rentgen katod şüalarının təbiətini öyrənərkən müşahidə etmişdir ki, şüşə borunun katod şüası düşən hissəsi özündən yeni növ şüa buraxır. Bu şüalar elektroneytral hissəciklərdən ibarət olmaqla yanaşı fotokağıza təsir edir, yüngül metallardan keçir, havanı ionlaşdırır və maddələrdə flüorosensiya yaradır. Bu şüalara rentgen şüaları adı verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katod şüaları ilə şüalanan bərk cisimlər özündən rentgen şüaları buraxır. Rentgen şüaları görünən işıq şüalarından kiçik olan elektromaqnit dalğalarıdır. Onlar katod şüalarının müxtəlif maddə atomlarına sürətlə çırpılmasından əmələ gəlir və dalğa uzunluğu maddələrin müxtəlifliyindən asılı olaraq dəyişir. Platin və volframın buraxdığı şüalar daha intensiv olduğundan, onlardan rentgen borularında antikatod kimi istifadə olunur.

Yuxarıda göstərilən faktlar atomun bəsit hissəciklərdən ibarət olan mürəkkəb sistem olduğunu sübut etdi. Belə hissəciklərdən biri elektrondur. Elektronun kütləsi hidrogen atomunun kütləsindən 1840 dəfə kiçikdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, atomun kütləsi elektronların kütləsi ilə müəyyən oluna bilməz. Ona görə atomun daxilində onun kütləsini müəyyən edən digər hissəciklər də olmalıdır. Bu baxımdan atomun təklif olunan ilk modellərini nəzərdən keçirmək

daha maraqlıdır. İlk dəfə atomun modelini 1904-cü ildə C.Tomson və V.Tomson təklif etmişlər. Onlar atoma, onun bütün həcmi boyu bərabər şəkildə paylanmış müsbət yüklərdən və onları neytrallaşdıran elektronlardan ibarət olan sistem kimi baxırdılar. Həmin ildə yapon fiziki X.Naqaoka atomun başqa modelini təklif etmişdir. Onun fikrincə, atom quruluşuna görə öz peykləri ilə birlikdə Saturn planetini xatırladır. O qeyd edirdi ki, atom əsasən müsbət yüklənmiş kürəcikdən ibarətdir ki, bunun da ətrafında dairəvi orbitlər üzrə elektronlar hərəkət edir. Naqaoka göstərmişdir ki, model bu şəkildə mexaniki davamlı olmalıdır. Eyni zamanda o qeyd edirdi ki, elektrodinamikanın qanunlarına əsasən elektron şüalanma nəticəsində enerjisini itirməli, onun sürəti tədricən zəifləməli və nəhayət, nüvənin üzərinə düşməlidir.

1911-ci ildə ingilis alimi Rezerford təcrübə yolu ilə Tomson modelinin həqiqətə uyğun olmadığını sübut etdi. O, nazik metal lövhəni α - hissəcikləri ilə bombardman edərkən müşahidə etmişdir ki, bu hissəciklərin əksəriyyəti lövhədən keçəndə özünün hərəkət istiqamətini dəyişmir (şəkil 2.1). Lakin onların kiçik bir qismi lövhəyə toxunduqda müəyyən bucaq altında meyl edir və hər 8000-10000 α - hissəciyindən biri lövhəyə toxunduqda tam geri qaydır. Rezerfordun fikrincə, elektronun kütləsi α - hissəciyin kütləsindən 7500 dəfə kiçik olduğuna görə onlar α -hissəciklərin istiqamətini dəyişə bilmir. Odur ki, α - hissəciklərinin istiqamətini dəyişən hissəcik müsbət yüklü çox böyük



Şəkil 2.1. α -Hissəciklərin səpələnməsi sxemi

kütləyə malik olmalı və atomun mərkəzində çox kiçik bir sahəni tutmalıdır. Rezerford atomun mərkəzində yerləşən müsbət yüklü

hissəciyi nüvə adlandırmışdır. Beləliklə, atomun əsas kütləsi nüvədə toplanmışdır. Məhz bu səbəbə görə də, α - hissəciklər nüvə ilə toqquşduqda tam geri qaydır, onun yaxınlığından keçən hissəciklər isə dəf olaraq müəyyən bucaq altında meyl edir.

Müəyyən edilmişdir ki, nüvənin ölçüsü (10^{-13} sm) atomun ölçüsündən (10^{-8} sm) yüz min dəfə kiçikdir. Buna baxmayaraq, atomun kütləsinin 99,97%-i nüvədə toplanır. Bunu aydınlaşdırmaq üçün təsəvvür edək ki, atomu diametri 100 m olan bir kürə qədər böyütmüşük, onun mərkəzində nüvənin diametri 1 mm olar, yaxud 1 sm^3 nüvəni bir yerə toplamaq mümkün olsaydı, onun kütləsi 116 mln. ton olardı. Göstərilən rəqəmlərdən aydın olur ki, atomun əsas kütləsi nüvədə toplanmışdır. Rezerford müsbət yüklü nüvənin varlığını kəşf etdikdən sonra atomun planetar modelini təklif etdi. Bu modelə görə atomun mərkəzində müsbət yüklü nüvə yerləşir, onun ətrafında isə elektronlar müəyyən orbitlər üzrə hərəkət edir. Bununla yanaşı Rezerford α -hissəciklərin səpələnməsi təcrübəsi nəticəsində atomun elektroneytral olduğunu da izah etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nüvənin yükü elektronların sayı ilə tarazlaşır və elementin dövrü sistemdəki sıra nömrəsinə bərabərdir.

1932-ci ildə rus alimləri D.D.İvanenko, E.N.Qapon və alman alimi V.Heyzenberq nüvənin proton və neytronlardan ibarət olduğunu təcrübə yolla əsaslandırdılar. Proton və neytron birlikdə nüklon adlandırılır. Proton müsbət yüklüdür və onun mütləq qiyməti elektronun yükünə bərabərdir ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Kl). Neytron yüksüz hissəcikdir. Protonla neytronun kütləsi təqribən eyni olub, vahidə bərabər götürülür. Proton elektrondan 1836, neytron isə 1838 dəfə ağırdır. Nüvənin yükü protonların sayı ilə , kütləsi isə proton və neytronların ümumi kütləsi ilə müəyyən olunur:

$$A = Z + N$$

burada: A- elementin kütlə ədədi , Z - protonların, N isə neytronların sayıdır.

Atomun tərkibinə daxil olan hissəciklərin bəzi xassələri 2.1-ci cədvəldə verilir.

Rezerfordun planetar nəzəriyyəsi atomun quruluşunu öyrənilməsində yeni bir nailiyyət olmasına baxmayaraq, bəzi təcrübi faktları izah edə bilmədi.

Cədvəl 2.1

Elementar hissəciklərin bəzi xassələri

Hissəcik	İşarəsi	Sükunət kütləsi		Yükü, Kl
		kg	Nisbi kütlə	
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Neytron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008685	0
Elektron	e ⁻	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1,602 \cdot 10^{-19}$

Elektrodinamikadan məlumdur ki, hər hansı mərkəz ətrafında fırlanan yüklü hissəcik elektromaqnit dalğaları şüalandırır. Buna görə də nüvə ətrafında fırlanan elektron fasiləsiz olaraq enerji şüalandırmalı və nəhayət, öz enerjisini tamamilə itirərək nüvə üzərinə düşməli idi. Əslində isə bu hal baş vermir. Planetar modelin izah edə bilmədiyi ikinci təcrübi fakt közərmiş cisimlərin atom spektrlərinin fasiləli (diskret) xarakter daşımasıdır.

XX əsrin əvvəllərində tədqiqatlar göstərdi ki, enerji udulanda və şüalananda, paylananda və ötürüləndə fasiləsiz deyil, diskret şəkildə, müəyyən hissələrlə – kvantlarla udulur, ötürülür, şüalanır və s. Rezerford modelinə görə isə elektronlar nüvə ətrafında daim fırlandığı üçün enerji də fasiləsiz şüalanmalı və atom spektrləri bütöv olmalı idi. Əslində isə yuxarıda deyildiyi kimi, təcrübə bunun əksini göstərir. Rezerford modelinin izah edə bilmədiyi hadisələri aydınlaşdırmaq məqsədilə Danimarka alimi Nils Bor 1913-cü ildə atomun quruluşu haqqında yeni nəzəriyyə irəli sürmüşdür.

2.2. Atomun quruluşu haqqında Bor nəzəriyyəsi

Rezerfordun planetar modeli klassik mexanika qanunlarına əsaslanaraq göstərilən ziddiyyətləri izah edə bilmirdi. Odur ki, atomun quruluşu haqqında elə bir nəzəriyyə verilməli idi ki, yuxarıda göstərilən ziddiyyətləri aradan qaldırsın və atomda gedən proseslərin mahiyyətini hərtərəfli izah edə bilsin.

1913-cü ildə N. Bor hidrogen atomunun quruluşu haqqında nəzəriyyə irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyə Rezerfordun planetar

modelinə, şüalanmanın kvant nəzəriyyəsinə və atom spektrlərinə əsaslanmışdır.

Kvant nəzəriyyəsi 1900-cü ildə alman alimi Maks Plank tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə, enerji arasıkəsilmədən, yəni fasiləsiz deyil, müəyyən paylarla – kvantlarla udulur və ayrılır (kvant enerjinin mümkün olan ən kiçik hissəsidir). Şüa rəqslərinin tezliyi çox olduqca, yəni dalğa uzunluqları qısa olduqca, enerji kvantı da böyük olur.

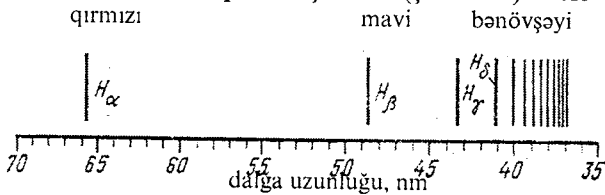
Hər hansı elektromaqnit şüalanma üçün enerji kvantının qiymətini aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$E=hf$$

burada: E – enerji, ν – şüanın rəqs tezliyi, h isə Plank sabitidir ($h=6,63 \cdot 10^{-27}$ erq. san və ya $6,63 \cdot 10^{-34}$ C. san).

Mexanikada təsir dedikdə enerjinin zamana hasili nəzərdə tutulur. Odur ki, h təsir kvantı da adlanır.

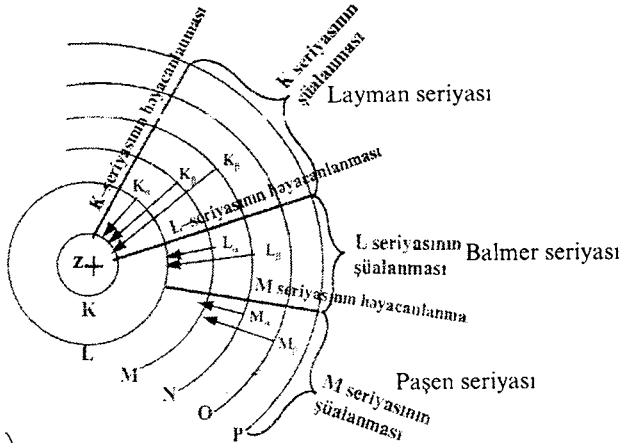
Atomun quruluşunun öyrənilməsində onun spektrlərinin böyük əhəmiyyəti vardır. Təcrübədən müəyyən olunmuşdur ki, atom spektrləri bütöv olmayıb ayrı-ayrı xətlərdən ibarətdir. Hər bir spektr xətti elektronun nüvə ətrafındakı enerji vəziyyətinə uyğun gəlir və onun elektron quruluşunu əks etdirir. Hidrogen atomunun spektri sadədir, onlar görünən sahədə ayrı-ayrı dörd xətdən ibarətdir: H_α – görünən spektrin qırmızı sahəsində, H_β – görünən spektrin mavi sahəsində, H_γ və H_δ isə görünən spektrin bənövşəyi sahəsində yerləşir. Spektr xətlərinin dalğa uzunluğu kiçildikcə xəttlər arasındakı məsafə qısalar, intensivlik azalır və nəticədə axırıncı xətləri ayırmaq mümkün olmur və seriyalar arasındakı sahə bütöv spektrə çevrilir (şəkil 2.2). Belə



Şəkil 2.2. Hidrogen atomunun görünən sahədə spektr xətləri

şüalanmalar görünən sahədə Balmer seriyası, görünməyən ultrabənövşəyi sahədə Layman, görünməyən infraqırmızı sahədə Paşen, Brekket və Pfund seriyaları adı ilə məlumdur (şəkil 2.3.). Spektr

seriyalarına əsasən şüalanma tezliyi və dalğa uzunluğu yüksək dəqiqliklə təyin edilmişdir.



Şəkil 2.3. Hidrogen atomunun modeli və Bora görə K, L və M spektr seriyaları

Bor postulatları

Bütün bunları nəzərə alaraq Bor atomun quruluşu haqqında iki postulat vermişdir. Bor sadəlik üçün qəbul etmişdir ki, elektron nüvə ətrafında çevrə boyunca hərəkət edir.

I Postulat. Elektron nüvə ətrafında istənilən orbitlər üzrə deyil, atomun dayanıqlı halını təmin edən yalnız müəyyən, stasionar orbitlər üzrə hərəkət edir. Bu halda enerji mübadiləsi baş vermir və atom normal vəziyyətdə hesab edilir.

Bor hidrogen atomunda mümkün olan stasionar orbitlərin radiuslarını və elektronun bu orbitlər üzrə sürətini hesablamışdır. O, hesablamalarda klassik və kvant mexanikası qanunlarına əsaslanmışdır. Klassik mexanikaya görə, cismin çevrə boyunca hərəkəti, onun hərəkət miqdarı momenti mvr ilə müəyyən edilir. Burada r və v ixtiyari dəyişə bilər. Bor isə qəbul edir ki, elektron yalnız müəyyən orbitlər üzrə hərəkət edə bilər. Bu o deməkdir ki, həmin orbitlərin radiusları və elektronun sürəti ixtiyari deyil, sıçrayışla dəyişməlidir. Hərəkət miqdarı momenti radius və sürətdən asılı

olduğundan, o da sıçrayışla dəyişməlidir. Çevrənin uzunluğunun $2\pi r$ olduğunu nəzərə alsaq, elektronun çevrə boyunca hərəkət miqdarı momenti $2\pi mvr$ ilə ifadə olunur. Bora görə, elektron enerji buraxmadan yalnız müəyyən orbitlər üzrə hərəkət edə bilər. Deməli, elektronun çevrə boyunca hərəkət miqdarı momenti sıçrayışla dəyişməlidir, yəni bu halda hərəkət miqdarı momenti Plank sabitinin yalnız tam ədədlərə hasilinə bərabər olmalıdır:

$$2\pi mvr = h \cdot n \quad \text{və ya} \quad mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n$$

Tənlikdən belə nəticə çıxır ki, elektron birinci orbitdə hərəkət etdikdə, onun hərəkət miqdarı momenti $mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot 1$, ikinci orbit

üzrə $mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot 2$ və nəhayət n -ci orbit üzrə hərəkət miqdarı

momenti $mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n$ (1) olar.

Tənlik Borun I postulatının riyazi ifadəsidir və belə ifadə olunur: *çevrə boyunca fırlanan elektronun hərəkət miqdarı momenti fasiləsiz deyil, sıçrayışla dəyişir*. Bu, əslində kvant mexanikasının çevrə boyunca hərəkətə tətbiqidir. Sonuncu tənliyi belə də yazmaq olar:

$$2\pi r = \frac{h}{mv} \cdot n$$

Bu tənlik, kvant mexanikasına görə, orbitin davamlılığını göstərən riyazi ifadədir. $\frac{h}{2\pi}$ kvant mexanikasında hərəkət miqdarı momentidir.

Elektron nüvəyə yaxın orbitdə olduqda atom normal, uzaq orbitə keçdikdə isə həyəcanlanmış vəziyyətdə olur. Bor mümkün olan bu orbitlərin radiuslarını və hər belə orbit üzrə elektronun hərəkət sürətini hesablamışdır. O, hesablamalarda aşağıdakıları nəzərə almışdır. Məlumdur ki, elektron nüvə ətrafında hərəkət etdikdə mərkəzdənqaçma qüvvəsi yaranır:

$$K = \frac{mv^2}{r}$$

Digər tərəfdən Kulon qanununa görə, nüvə ilə elektron arasında elektrostatik cəsibə qüvvəsi vardır.

$$F = \frac{ee_1}{r^2}$$

burada: e -- elektronun yükü, e_1 - nüvənin yükü, r isə yüklər arasındakı məsafədir.

Əks işarəli elektrik yüklərinin mütləq qiyməti bərabər olduğu üçün $e e_1 = e^2$ yazmaq olar. Məlumdur ki, çevrə boyunca hərəkət zamanı mərkəzdənqaçma və mərkəzəqaçma qüvvələri bərabər olur:

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

(1) və (2) tənliklərini birlikdə həll etdikdə r və v -ni hesablamaq olar. Bunun üçün (1) tənliyini kvadrata yüksəldib (2) tənliyinə bölsək r -i hesablaya bilərik:

$$\begin{aligned} m^2 r^2 v^2 : \frac{mv^2}{r} &= \frac{h^2 n^2}{4\pi^2} : \frac{e^2}{r^2} \\ \frac{m^2 r^2 v^2 r}{mv^2} &= \frac{h^2 n^2 r^2}{4\pi^2 e^2} \\ mr4\pi^2 e^2 &= h^2 n^2 \\ r &= \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (3) \end{aligned}$$

Bu formula əsasən, elektronun nüvə ətrafında fırlandığı dairəvi orbitlərin radiuslarını hesablamaq olar. Tutaq ki, elektron 1 orbit üzrə hərəkət edir. Bu orbitin radiusunu r_1 ilə işarə edək:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot 1^2 = \frac{(6,62517 \cdot 10^{-27})^2 \cdot 1^2}{4(3,14)^2 \cdot 9,1083 \cdot 10^{-28} \cdot (4,80286 \cdot 10^{-10})^2} = \\ &= 0,529 \cdot 10^{-8} \cdot 1^2 \text{ sm} = 0,529 \text{ Å} \cdot 1^2 = 0,0529 \text{ nm} \cdot 1^2 \end{aligned}$$

Bu qayda ilə

$$r_2 = 0,0529 \text{ nm} \cdot 2^2$$

$$r_3 = 0,0529 \text{ nm} \cdot 3^2$$

$$r_4 = 0,0529 \text{ nm} \cdot 4^2$$

$$r_n = 0,0529 nm \cdot n^2 \quad \text{olar.}$$

Buradan aydın olur ki, elektronun hərəkət etdiyi stasionar orbitlərin radiuslarının nisbəti tam ədədlərin kvadratları nisbəti kimidir:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 0,0529 \text{ nm } 1^2 : 0,0529 \text{ nm } 2^2 : 0,0529 \text{ nm } 3^2 : \dots : 0,0529 \text{ nm } n^2$$

və ya

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2 = 1 : 4 : 9 : \dots : n^2$$

Bu nisbət göstərir ki, məsələn, elektronu III orbitdən qoparmaq I orbitə nisbətən 9 dəfə asandır.

İndi isə elektronun stasionar orbitlər üzrə hərəkət sürətini hesablayaq. Bunun üçün (1) tənliyini (2) tənliyinə bölək:

$$mvr : \frac{mv^2}{r} = \frac{hn}{2\pi} : \frac{e^2}{r^2}$$

$$\frac{mr^2v}{mv^2} = \frac{hnr^2}{2\pi e^2}$$

$$2\pi e^2 r^2 = v h n r^2$$

$$v = \frac{2\pi e^2}{hn} \quad (4)$$

(4) tənliyinə əsasən ayrı-ayrı orbitlər üzrə elektronun sürətini hesablamaq olar. Tutaq ki, elektron I orbit üzrə hərəkət edir. Bu halda elektronun sürətini v_1 ilə işarə edək:

$$v_1 = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n} = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{1} = 2,187 \cdot 10^6 \frac{m}{san} = 2187 \frac{km}{san} \approx 2200 km / san$$

Bu qayda ilə elektronun sürəti II orbitdə $v_2 = 2200 \frac{1}{2} km/san$, III orbitdə

$$v_3 = 2200 \frac{1}{3} km/sm, \quad n\text{-ci orbitdə isə } v_n = 2200 \frac{1}{n} km/san \quad \text{olar.}$$

Sürətlərin nisbəti $v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}$ göstərir ki,

elektron I orbit üzrə saniyədə 2200 km sürətlə hərəkət edir. II orbitdə onun hərəkət sürəti 2 dəfə, III orbitdə 3 dəfə və s. azalır.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektronun kütləsi onun sürətindən asılı olaraq dəyişir. Orta sürətlə hərəkət etdikdə elektronun kütləsini sabit qəbul etmək olar. Sürət 100 km/san və çox olduqda onun kütləsi əvvəlcə az, sonra get-gedə daha çox artır.

II Postulat. Elektron stasionar orbitlərdə fırlanan zamanı enerji şüalandırmır. Elektronun enerji udması və ya şüa şəklində enerji buraxması onun bir stasionar orbitdən başqasına keçdiyi zaman baş verir. Belə ki, elektron nüvəyə yaxın orbitdən uzaq orbitə keçdikdə enerji udulur, əks halda isə ayrılır. Tutaq ki, elektron II orbitdən I orbitə qayıtmışdır. Elektronun bu orbitlərdəki enerjisini uyğun olaraq E_2 və E_1 ilə işarə etsək, ayrılan enerji miqdarını belə hesablamaq olar:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5)$$

Elektron nüvədən uzaq orbitlərin birində olduqda kinetik enerjiyə (E_k), yaxın orbitdə olduqda isə potensial enerjiyə (E_p) malik olur.

Elektronun kinetik enerjisi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad (6)$$

(4) tənliyindən v -nin qiymətini (6)-cı tənlikdə yerinə yazsaq

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 n^2} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \quad \text{olar.}$$

Deməli, elektronun kinetik enerjisi

$$E_k = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (7) \text{ tənliyi ilə ifadə}$$

olunur.

Elektronun potensial enerjisi isə aşağıdakı tənliklə göstərilir:

$$E_p = - \frac{4\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (8)$$

Elektronun tam enerjisi onun kinetik və potensial enerjilərinin cəminə bərabər olduğundan yazı bilərik:

$$E = E_k + E_p = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \left(- \frac{4\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \right) = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Elektron nüvəyə yaxın orbitdən hər hansı uzaq orbitə keçdikdə enerji fərqi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$h\nu = E_u - E_y = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n_u^2} - \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n_y^2}\right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right) \quad (9)$$

$$\text{Buradan } \nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right) = R \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right) \quad (10) \quad \text{alırıq.}$$

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ san}^{-1}$$

burada: R – Ridberq sabitidir.

Beləliklə, Bor nəzəri olaraq elektronun bir orbitdən başqasına keçdiyi zaman şüalanmanın rəqs tezliyini hesablamışdır ki, bu da təcrübədə alınan nəticələrə tam uyğun gəlir.

(9) tənliyində ν -nün qiymətini $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (λ -dalğa uzunluğu, c - işıq sürətidir) yerinə qoysaq, yaza bilərik:

$$\frac{h}{\lambda} \cdot c = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right)$$

və ya

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right)$$

buradan

$$\lambda = 909 : \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_u^2}\right) \quad \text{alırıq.} \quad (11)$$

(11) tənliyinə əsasən hidrogen spektrindəki xətlərə uyğun olan dalğa uzunluqlarını nəzəri olaraq tapmaq olar.

Bora görə elektron stasionar vəziyyətdə ($n=1$) xarici qüvvənin təsiri ilə həyəcanlanır və $n=2,3,4,5\dots$ orbitə keçir. Həyəcanlanmış vəziyyətdən normal hala qayıtdıqda tezliyi ν olan işıq formasında enerji şüalandırır. Həmin şüalanmanın tezliyi və dalğa uzunluğu (10) və (11) tənlikləri ilə hesablanır. Elektron ikinci orbitdən birinci orbitə qayıdarsa:

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 2,47 \cdot 10^{15} \text{ hs və } \lambda = 121,6 \text{ nm},$$

$n=3$ orbitdən $n=1$ orbitə qayıdarsa:

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 2,29 \cdot 10^{15} \text{ hs və } \lambda = 102,6 \text{ nm},$$

$n=4$ orbitdən $n=1$ orbitə qayıdarsa:

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 3,08 \cdot 10^{15} \text{ hs və } \lambda = 97,3 \text{ nm olar və s.}$$

1885-ci ildən təcrübi yolla alınmış, dalğa uzunluğu və şüalanma tezliyi müəyyən olunmuş Layman, Balmer, Paşen, Brekket və Pfund spektr seriyalarının əmələ gəlməsi və parametrləri Borun aldığı qiymətlərə tam uyğun gəlir.

1885-ci ildə Balmer hidrogenin görünən spektrindəki dalğa uzunluqlarını ölçərək, onlara müvafiq olan rəqs tezliklərini aşağıdakı düsturla hesablamışdır:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_u^2} \right) \quad (12)$$

burada : $n=3,4,5$ və s. tam qiymətlər alır.

(12) tənliyi Bor düsturunun xüsusi halıdır. Bor nəzəri olaraq R-in qiymətini tam dəqiqliyi ilə hesablamışdır.

Sonralar Layman ultrabənövşəyi sahədə, Paşen, Brekket və Pfund işə infraqırmızı sahədə rəqs tezliyinin aşağıdakı nisbətini tapmışlar:

$$\text{Layman seriyası : } \nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_u^2} \right) \quad n_y=1, \quad n_u = 2,3,4,5\dots$$

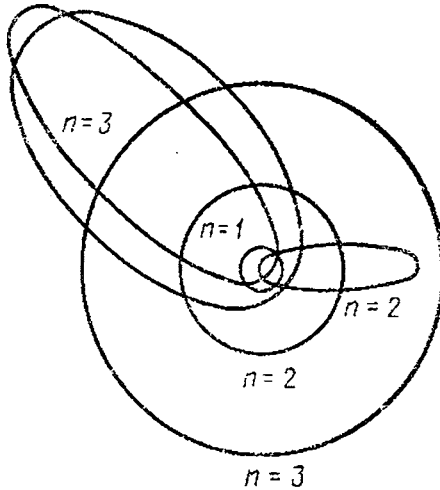
$$\text{Paşen seriyası: } \nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_u^2} \right) \quad n_y=3, \quad n_u = 4,5,6\dots$$

$$\text{Brekket seriyası: } \nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_u^2} \right) \quad n_y=4, \quad n_u = 5,6,7\dots$$

Pfund seriyası:
$$v = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n_y = 5, \quad n_u = 6, 7, \dots$$

Qeyd etmək lazımdır ki, Borun nəzəriyyəsi bir sıra məsələləri, o cümlədən valent rabitəsinin mahiyyətini, atomların birləşərək molekullar əmələ gətirməsini və çoxelektronlu atomların quruluşunu izah edə bilmirdi. Buna baxmayaraq, Bor öz nəzəriyyəsi ilə atomun davamlılığını, spektrin xətti quruluşu olduğunu tam bir qətiyyətlə sübut etməklə bərabər, atomun quruluşunu ətraflı öyrənmək üçün böyük imkan yaratmışdır. Borun nəzəriyyəsini daha da inkişaf etdirən alman fiziki Zommerfeld 1915-ci ildə göstərdi ki, planetlərin günəş ətrafında hərəkəti kimi (Kepler qanunu) elektronlar da nüvə ətrafında ellips boyunca hərəkət edir (şəkil 2.4). Elektronun dairəvi hərəkəti isə xüsusi haldır. Qeyd etmək lazımdır ki, Bor özü də elliptik orbitlər üzrə hərəkəti ilk variantlarda qəbul etmiş, amma sonralar onu inkişaf etdirməmişdir.

Bor modelinin qətişməyən cəhətləri:



Şəkil 2.4. Bor və Zommerfeldə görə orbitlərin quruluşu

2.3. Atomun kvant-mexaniki modeli

Elektron haqqında yeni təsəvvürlər işığın korpuskulyar-dalğa təbiəti olmasını izah edən nəzəriyyə ilə əlaqədar yaranmışdır. 1924-25-ci illərdə Fransa alimi L.de-Broylun gördüyü işlərlə əlaqədar olaraq kvant mexanikasının əsası qoyuldu. Kvant mexanikasına görə, elektronun hərəkəti ilə dalğaların yayılması arasında müəyyən oxşarlıq və ümumilik olmalıdır. Odur ki, kvant mexanikası, eyni zamanda dalğa mexanikası da adlanır. Bu illərdə elektromaqnit dalğalarının təbiəti öyrənildikdə iki mühüm məsələ həll edildi.

Təcrübədə sübut edildi ki, işığın şüalanması müəyyən tezliklə xarakterizə olunan dalğavari prosesdir. Digər tərəfdən, işığın təzyiq göstərməsi təcrübədə isbat olundu. Bununla da müəyyən edildi ki, işıq hərəkət edən hissəciklər, yəni fotonlar selindən ibarətdir. Beləliklə, hər bir elektromaqnit dalğasında eyni zamanda korpuskulyar, yəni hissəcik xassəsi də vardır. L.de-Broyl bu nəticədən əks nəticə çıxararaq belə bir fikir irəli sürdü: hərəkət edən hər hissəcikdə eyni zamanda dalğa xassəsi də vardır. Beləliklə, L.de-Broyl belə nəticəyə gəlmişdir ki, fotonlarda olduğu kimi proton, neytron, elektron və başqa mikrohissəciklər üçün ikili təbiət xarakterikdir. Yəni onlarda həm dalğa, həm də hissəcik xassəsi vardır. L.de-Broyl bu xassələr arasındakı asılılığı riyazi surətdə ifadə etmək üçün Plank və Eynşteyn formullarından istifadə etmişdir.

Məlumdur ki, $E=h\nu$ və $E=mc^2$. Buradan $h\nu=mc^2$ olar. Digər tərəfdən $\nu=\frac{c}{\lambda}$ olduğundan, $h \cdot \frac{c}{\lambda} = mc^2$ və $\lambda = \frac{h}{mc}$ olar.

Fotonun hərəkət sürəti ν işıq sürətinə təqribən bərabər olduğu üçün $\lambda = \frac{h}{m\nu}$ yazı bilərik. Bu L.de-Broyl tənliyidir.

burada: h - Plank sabiti, m - hissəciyin kütləsi, ν - hissəciyin sürəti, λ isə dalğa uzunluğudur.

2200 km/san (və ya $2,2 \cdot 10^6$ m/san) sürəti ilə hərəkət edən elektronun dalğa uzunluğunu aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,2 \cdot 10^6} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,33 \text{ nm}$$

Tənlikdən istifadə edərək hər hansı dalğa uzunluğuna uyğun gələn enerji kvantının – fotonun kütləsini, eyni zamanda kütləsi və sürəti verilmiş hər hansı hissəcik üçün xarakterik olan dalğa uzunluğunu hesablamaq olar.

Elektronun ikili təbiəti haqqında L.de-Broylun ehtimalını 1924-ci ildə rus alimi P.Tarkovski, Amerika alimləri K.Devisson və L.Cermer, ingilis alimi C.Tomson bir-birindən asılı olmayaraq təcrübədə sübut etmişlər. Müəyyən edildi ki, elektron seli kristal qəfəsindən keçdikdə difraksiyaya uğrayır. Alınan difraksiya mənzərəsinə müvafiq gələn dalğa uzunluqları L.de-Broyl tənliyi ilə hesablanmış dalğa uzunluqlarına uyğun gəlir. Elektronun dalğa xassəsini nəzərə alaraq, alman alimi V.Heyzenberq 1927-ci ildə qeyri-müəyyənlik prinsipini irəli sürmüşdür. O göstərmişdir ki, mikrohissəciyin (elektronun) sürətini (və ya impulsunu $P=mv$) və vəziyyətini (koordinatını) eyni vaxtda təyin etmək qeyri-mümkündür:

$$\Delta x \Delta \theta \geq \frac{h}{2\pi m}$$

burada: $\Delta \theta$ - elektronun sürətinin qeyri-müəyyənliyini, Δx – onun koordinatının qeyri-müəyyənliyini ifadə edən kəmiyyətlərdir, h – Plank sabiti, m isə elektronun kütləsidir.

Bərabərsizlikdən belə nəticə çıxır ki, elektronun sürətini və koordinatını (vəziyyətini) ifadə edən qeyri-müəyyənliklərin hasili

$(\Delta x \Delta \theta) \frac{h}{2\pi m}$ nisbətindən kiçik ola bilməz. Bu prinsipə görə elektronun

atomda hərəkəti, Borun göstərdiyi kimi, dəqiq trayektoriyalarla qeyd oluna bilməz. Elektron dalğa xassəsinə və böyük sürətə malik olduğu üçün onun hərəkəti nəticəsində sanki elektron buludu əmələ gəlir. Ona görə də elektron nüvəni əhatə edən fəzanın istənilən sahəsində ola bilər. Həm də onun hər yerdə olma müddəti eyni deyildir. Buludun daha sıx olan hissəsində elektronun olması ehtimalı da çox olur. Deməli, dalğa mexanikasına görə, orbit dedikdə elektron sferası, yaxud elektron dumanı nəzərdə tutulmalıdır. Nüvə ətrafı fəzada elektronun ən çox olması ehtimal olunan yerə orbital deyilir. Lakin sadəlik üçün elektronların nüvə ətrafında müəyyən təbəqələr üzrə yerləşməsi qəbul edilmişdir.

1925-1926-cı illərdə V.Heyzenberq və Avstriya fiziki E.Şredinger, bir-birindən asılı olmayaraq, elektronun dalğa xassəsini riyazi olaraq

Schrodinger

təhlil etmək üçün metodlar təklif etmişlər. Hesablamalar üçün Şredinger metodu daha əlverişli olduğu üçün atomun quruluşu haqqındakı müasir nəzəriyyələr bu metoda əsaslanır. Hazırda Şredinger metodu ilə təhlil olunan mikrohissəciklər mexanikası kvant mexanikası və ya dalğa mexanikası, Nyuton qanunlarına əsaslanan makrohissəciklər mexanikası isə klassik mexanika adlanır.

Mikrohissəciklərin hərəkət qanunauyğunluqlarını əks etdirən kvant mexanikası 1927-ci ildə Brüsseldə Solve konqresində (XX əsrin soda maqnatı Solvenin şərafinə) Eynşteyn, Bor, Heyzenberq, Pauli, Zommerfeld, Şredinger, Dirak, de-Broyl, Plank kimi nəzəriyyəçi fiziklərin iştirakı ilə ciddi surətdə müzakirə olunmuş, çətin sınaqdan çıxmış və indiyə qədər çox az dəyişikliyə məruz qalmışdır.

1926-cı ildə Şredinger kvant mexanikasının əsasını təşkil edən və elektronun dalğa və hissəcik xassəsini əks etdirən tənlik vermişdir:

$$(E - U)\psi + \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\psi = 0$$

burada: E- elektronun tam enerjisi, U- elektronun potensial enerjisi, m- elektronun kütləsi, ψ - dalğa funksiyası, h isə Plank sabitidir.

Bu tənliyə Şredingerin dalğa tənliyi deyilir. Tənlik dalğa funksiyasını elektronun tam və potensial enerjiləri ilə əlaqələndirir.

Dalğa funksiyası (ψ) müəyyən bir kiçik sahədə x,y, z koordinatı üzrə elektron dalğasının amplitudasını göstərir. Funksiyanın müxtəlif qiymətləri $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ enerjinin $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ diskret qiymətlərini xarakterizə edir.

2.4. Kvant ədədləri. Pauli prinsipi

Atomda elektronların sayı ikidən çox olduqda, onlar nüvə ətrafında müxtəlif təbəqələr üzrə qruplaşır. Bunlara baş kvant səviyyələri və ya energetik səviyyələr deyilir. Kvant mexanikasında atomda elektronun energetik halını müəyyən etmək üçün kvant ədədlərindən istifadə edilir.

Məlumdur ki, elektron fəzada x, y, z koordinat oxlarına müvafiq olan üç sərbəst yerdəyişmə dərəcəsinə və öz oxu ətrafında fırlanmasından irəli gələn sərbəstlik dərəcəsinə malikdir. Buna görə də elektronun energetik halını tam xarakterizə etmək üçün 4 kvant ədədindən istifadə olunur.

Baş kvant ədədi . n ilə işarə edilən baş kvant ədədi elektronun nüvədən ən çox ehtimal olunan məsafəsini və enerjisini xarakterizə edir. Baş kvant ədədi natural qiymətlər alır:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

Baş kvant ədədi orbitin enerjisini də müəyyən edir. Bu enerji hidrogen atomunun tək elektronu üçün belə ifadə olunur:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad \text{və ya} \quad E = -13,6 \frac{1}{n^2} eB$$

burada : m – elektronun kütləsi, e - elektronun yükü, h -Plank sabiti , n isə baş kvant ədədidir.

Baş kvant ədədinin qiyməti dövrlərin nömrəsini də göstərir. Məsələn, $n=4$ o deməkdir ki, atomda elektronlar dörd energetik səviyyədə paylanmışdır və element 4-cü dövrə mənsubdur. Atomun energetik səviyyələrini K, L, M, N, O, P, Q hərfləri ilə də göstərirlər. Bunlar spektroskopiyadan götürülmüşdür və hər biri müəyyən seriya spektr xətlərini ifadə edir. Fərz edək ki, xaricdən verilən enerji hesabına atom həyəcanlanmış və elektron nüvədən daha uzaq orbitlərdən birinə keçərək, yenidən ilkin vəziyyətə qayıtmışdır. Bu zaman elektron birinci orbitə qayıtdıqda spektrdə bir qrup xətlər əmələ gəlir. Bunlar K seriyası xətləri adlanır. Elektron ikinci orbitdən uzaqlaşmış, yenidən həmin orbitə qayıtdıqda L seriyası, üçüncü orbitə qayıtdıqda M seriyası xətləri əmələ gəlir və s. Birinci dövr elementləri üçün atomun spektr xətləri yalnız K seriyasından , ikinci dövr elementləri üçün K L seriyasından, üçüncü dövr üçün spektr xətləri K L M seriyasından ibarətdir və s. Eyni seriya spektr xətlərinin quruluşu bütün elementlər üçün eynidir. Lakin onlara uyğun gələn dalğa uzunluqları müxtəlifdir. Sıra nömrəsi artdıqca elementlərin rentgen şüalarının dalğa uzunluğu kiçilir. Qeyd etmək lazımdır ki, kvant səviyyələrin hamısında elektronun olub-olmamasından asılı olmayaraq, nüvənin təsir sahəsində bu kvant səviyyələr həmişə vardır.

Orbital kvant ədədi. Elektronlar nüvə ətrafında ellips boyunca hərəkət etdikdə, onların nüvədən olan məsafəsi dairəvi hərəkətdə olduğu kimi sabit qalmır. Elektronlar nüvəyə yaxınlaşdıqca bu məsafə kiçilir və cazibə qüvvəsi böyüyür. Əksinə, uzaqlaşdıqca məsafə artır və cazibə qüvvəsi zəifləyir. Məlumdur ki, elektron nüvəyə yaxın olduqda ehtiyat enerjisi az, uzaq olduqda isə çox olur. Deyilənlərdən belə nəticə

çıxır ki, eyni kvant səviyyədə olan elektronların enerji ehtiyatı eyni deyildir. Başqa sözlə desək, eyni kvant səviyyəsi bir neçə yarımşəviyyədən ibarətdir. Belə kvant səviyyəsi daxilində elektronların yarımşəviyyələr üzrə paylanmasını xarakterizə etmək üçün orbital kvant ədədindən istifadə edilir və l ilə işarə olunur. l -in qiyməti sıfırdan başlayaraq baş kvant ədədinin qiymətindən bir vahid kiçik tam ədədlər ola bilər:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

Məsələn, $n=1$ olduqda, $l=0$; $n=2$ olduqda, $l=0, 1$ olur. Yarımşəviyyələr s, p, d, f hərfləri ilə göstərilir. Bu işarələr atomun spektr seriyalarının latın dilində adından götürülmüşdür: s – sharp (kəskin), p – prinsipal (əsas), d – diffuse (diffuziya) və f – fundamental. s hər energetik səviyyənin birinci yarımşəviyyəsi, p – ikinci, d – üçüncü və f isə dördüncü yarımşəviyyəsidir.

Yarımşəviyyələrdə elektronların maksimum sayı $x=2(2l+1)$ ilə hesablanır. l -in qiymətlərini yerinə yazdıqda hesablayırıq ki, s, p, d, f yarımşəviyyələrində uyğun olaraq maksimum 2, 6, 10 və 14 elektron olur. Elektronların sayı yarımşəviyyələrin işarə edildiyi hərflərin üstündə göstərilir: $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$.

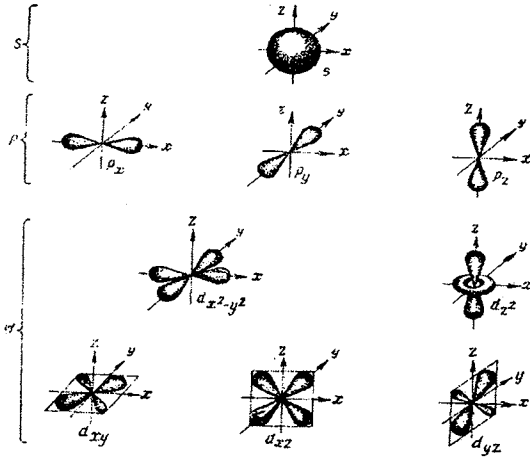
Elektron buludlarının müxtəlif forması eyni kvant səviyyəsində elektronun enerjisinin dəyişməsinə uyğun yarımşəviyyərə bölünməsinə səbəb olur. Elektron buludunun hər formasına elektronun hərəkət miqdarının orbital momentinin (M) müəyyən qiyməti uyğun gəlir. Bu isə orbital kvant ədədi ilə təyin olunur:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

Məlumdur ki, $n=1$ olduqda, $l=0$ olar. Bu halda yalnız bir dairəvi orbit mümkündür. $n=4$ olduqda, $l=0,1,2,3$ olar. Bu halda isə bir dairəvi və üç formada ellips orbiti ola bilər. Elektronun istər dairəvi, istərsə də ellips üzrə tam dövrətmə müddəti eyni, qət edilən yol isə müxtəlif olur. Odur ki, elektronun sürəti və bundan asılı olaraq hər bir səviyyədəki enerjisi də müxtəlifdir.

Maqnit kvant ədədi. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik və ya maqnit sahəsində spektr xətti bir neçə daha kiçik xətlərə ayrılır (Ştark və Zeyeman effektləri). Bu hadisə multipletlik adlanır. Bu onunla izah olunur ki, elektron s -yarımşəviyyədən başqa, digər yarımşəviyyələrdə hərəkət etdikdə özünü maqnit kimi aparır. Odur ki, elektron orbital momentindən başqa, maqnit momentinə malik olmalıdır. Əmələ gələn

elektromagnit sahəsi orbitin müstəvisini fəzada müəyyən bucaq altında dəyişdirir. Bunun nəticəsində eyni energetik səviyyə daxilində forması eyni olan bir neçə orbit ola bilər ki, bunlar da öz aralarında istiqamətinə görə fərqlənir. Buradan belə nəticə çıxır ki, eyni yarımsəviyyə daxilində hərəkət edən elektronlar da öz energetik vəziyyətinə görə fərqlənir. Kvant-mexaniki hesablamalara görə s-orbitalları kürə və p-orbitalları qantel formasına uyğun gəlir. d- və f-orbitalları daha mürəkkəb formalara malik olur. Bəzi orbitalların formaları 2.5-ci şəkildə göstərilir.



Şəkil 2.5. s -, p- və d – elektron buludlarının formaları

Orbitalların yönəlmə vəziyyətlərinin sayı maqnit kvant ədədi ilə müəyyən edilir və m ilə işarə olunur. Maqnit kvant ədədi müəyyən istiqamət üzrə (məsələn z oxu üzrə) hərəkət miqdarının orbital momenti proyeksiyasının qiymətini müəyyən edir və aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$M_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m$$

m -in qiyməti $+1$, 0 , -1 arasında tam ədədlər ola bilər. Onun aldığı qiymətlərin sayı $m=2l+1$ ilə hesablanır. $l=0$ olduqda m -in bir qiyməti ($m=0$), $l=1$ olduqda isə m -in üç qiyməti ola bilər: $+1, 0, -1$. Bu o deməkdir ki, p-yarımsəviyyəsində üç eyni formalı ellips orbiti vardır. Lakin onların yönəlmə vəziyyəti müxtəlifdir.

Bu qayda ilə $l=2$ olduqda m -in beş qiyməti : $+2, +1, 0, -1, -2$ və nəhayət, $l=3$ olduqda m -in yeddi qiyməti olacaqdır. Beləliklə, maqnit kvant ədədi s, p, d, f yarım səviyyələrin də öz növbəsində orbitallara ayrılmasını ifadə edir. Bu yarım səviyyələrdə olan orbitalların sayı uyğun olaraq 1,3,5 və 7-dir. Kvant mexanikasına görə enerjinin üçüncü dərəcəli yarım səviyyəsi orbital adlanır (enerjinin birinci səviyyəsi baş kvant ədədinə, II dərəcəli səviyyəsi isə s, p, d, f yarım səviyyələrinə müvafiqdir). Orbital qrafiki olaraq xanalarla, yaxud xətlərlə göstərilir. Bu qayda ilə müəyyən edildi ki, atomda hərəkət edən hər bir elektron cütü energetik halına görə digər elektron cütündən fərqlənir. Bundan sonrakı tədqiqatlar hər elektron cütünün eyni və ya müxtəlif qiymətli olub-olmaması üzərində aparıldı. Bu cəhəti müəyyən etmək üçün spin kvant ədədi qəbul edildi.

Spin kvant ədədi. Spin kvant ədədi Ştern və Qerlaxın 1921-ci ildə apardıqları elmi-tədqiqat işlərindən sonra məlum oldu.

1925-ci ildə Hollandiya fizikləri S.Houdsmit və C.Ulenbek göstərmişlər ki, atom spektrlərinin bəzi xüsusiyyətlərini izah etmək üçün elektronun öz oxu ətrafındakı hərəkəti ilə əlaqədar olan vəziyyətini müəyyən edən daha bir parametrdən də istifadə olunmalıdır. Beləliklə, müəyyən edildi ki, elektron nüvə ətrafındakı hərəkətindən başqa öz oxu ətrafında da hərəkət edir. Elektronun öz oxu ətrafındakı hərəkəti m_s ilə işarə olunan spin kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Elektron öz oxu ətrafında saat əqrəbi istiqamətində və əksinə olmaqla iki istiqamətdə hərəkət edə bilər (şəkil 2.6). Odur ki, onun iki qiyməti mümkündür: $m_s = +1/2$, $m_s = -1/2$

Deməli, yarım səviyyələrin hər orbitalında olan elektronlar da öz növbəsində spin kvant ədədinin qiymətinə görə bir-birindən fərqlənir. Elektronun spinləri əks istiqamətli oxlarla göstərilir. Kvant səviyyələri üzrə elektronların paylanması müəyyən etmək üçün İsveçrə alimi V.Pauli 1925-ci ildə belə bir prinsip vermişdir:

Atomda bütün kvant ədədlərinin qiyməti eyni olan iki elektron ola bilməz.

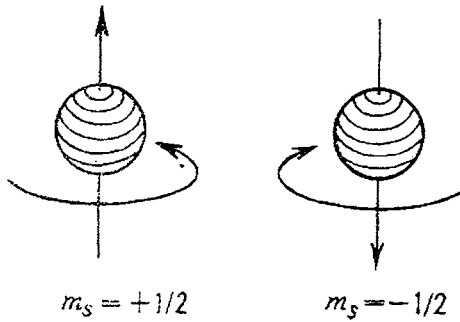
Buradan belə nəticə çıxır ki, bütün kvant ədədlərinin eyni qiyməti ilə atomda yalnız bir elektron xarakterizə oluna bilər. Atomda ikinci elektron heç olmazsa, kvant ədədlərindən birinin qiymətinə görə bir-birindən fərqlənməlidir. Məsələn, atomda iki elektron olduqda, onlardan I elektron üçün $n=1, l=0, m=0, m_s=+1/2$; II elektron üçün

Baş kvant ədədi	1	2				3									
Orbital kvant ədədi	0	0	1			0	1			2					
Magnit kvant ədədi	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2	
Spin kvant ədədi	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	+ ½ - ½	
Orbitallar	1 s	2 s	2 p _x	2p _z	2p _y	3s	3 p _x	3p _z	3p _y	3d _{x²-y²}	3d _{xz}	3d _{z²}	3d _{yz}	3d _{xy}	
Yarım səviyyələrdə elektronların maksimum sayı $2(2l+1)$	2	2	6			2	6			10					
Kvant səviyyələrdə elektronların maksimum sayı $(2n^2)$	2	8				18									

isə $n=1$, $l=0$, $m=0$, $m_s = -1/2$ olmalıdır. Deməli, hər hansı orbitalda yerləşən iki elektron əks-spinli olmaqla bir-birindən fərqlənməlidir.

Pauli prinsipinə görə, hər bir kvant səviyyəsində yerləşən elektronların maksimum sayı (x) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$x = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = \frac{\{2 + 2[2(n-1)+1]\}n}{2} = 2n^2$$



Şəkil 2.6. Elektronun öz oxu ətrafında hərəkətinin sxemi

$n=1$ olduqda (1 kvant səviyyəsində) 2, $n=2$ olduqda 8, $n=3$ olduqda 18, $n=4$ olduqda isə kvant səviyyəsində 32 elektron olur. Ümumiyyətlə, kvant səviyyəsində 32-dən çox elektron olmur.

Pauli prinsipindən belə nəticə çıxır ki, hər kvant səviyyəsindəki elektronların maksimum sayı baş kvant ədədi kvadratının iki mislinə bərabərdir. 2.2-ci cədvəldə elektronların kvant halı və onların birinci üç kvant səviyyəsi daxilində yarımsəviyyələr üzrə paylanması verilmişdir.

2.5. Minimum enerji prinsipi. Kleçkovski qaydası

Elektronların əsas və yarımsəviyyələr üzrə paylanması Pauli prinsipi və Hund qaydası ilə yanaşı, minimum enerji prinsipinə əsaslanır. Bu prinsipə görə, atomda elektronun ən davamlı halına onun enerjisinin mümkün olan ən kiçik qiyməti uyğun gəlir. Başqa sözlə desək, elektronlar atomun maksimum davamlılığını təmin edən ən

aşağı kvant səviyyəsini tutmağa çalışır. Aydındır ki, nüvəyə ən yaxın olan K təbəqəsində ($n=1$) yerləşən elektronların enerjisi, L təbəqəsində ($n=2$) yerləşən elektronların enerjisinə nisbətən kiçikdir və onlar nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur. Deyilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, elementlərin sıra nömrəsi artdıqca kvant səviyyələrin elektronlarla tamamlanması baş kvant ədədinin qiymətinin artması istiqamətində, yəni K - L - M - N - O - P - Q ardıcılığı, yarım səviyyələr həddində isə s-p-d-f üzrə olmalıdır. Lakin bu ardıcılıq yalnız 20-ci element kalsiuma qədər və kalsium atomunda gözlənilir, sonra isə pozulur. Bunun izahı çoxelektronlu atom spektrlərinin öyrənilməsi nəticəsində mümkün olmuşdur. Atomda hər bir elektron nüvə tərəfindən cəzb edildiyi kimi, eyni zamanda, nüvə ilə onun arasında yerləşən elektronlar tərəfindən dəf edilir. Beləliklə, daxili elektron təbəqələri nüvənin qarşısında sanki ekran yaradır və bununla da nüvənin cəzb etmə qüvvəsini zəiflədir. Həm də orbital kvant ədədinin qiyməti ilə bir-birindən fərqlənən elektronların ekranlaşdırılması eyni deyildir. Məsələn, natrium atomunda olan $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ elektronlardan 1s elektronları nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunduğu üçün onların hər birinin enerjisi 3s orbitalindəki elektronun enerjisindən kiçikdir.

Beləliklə, çoxelektronlu atomda elektronun enerjisi həm baş kvant ədədinin, həm də orbital kvant ədədinin qiymətindən asılıdır. Lakin baş kvant ədədi elektron təbəqəsinin enerjisini ümumi şəkildə, orbital kvant ədədi isə həmin təbəqə daxilində elektronun enerjisini xarakterizə edir.

Baş və orbital kvant ədədlərinin qiymətindən asılı olaraq, eyni kvant səviyyəsində yerləşən yarım səviyyələrin elektronlarla tamamlanması ardıcılığını düzgün təyin etmək üçün rus alimi V.M.Kleçkovskinin iki qaydasından istifadə olunur:

I qayda: *Atomda orbitallar elektronlarla dolduqda $n+1$ cəmi kiçik olan orbital əvvəlcə tutulur. Məsələn, 3d-orbitalı üçün $n+1=3+2=5$ və 4s-orbitalı üçün $n+1=4+0=4$ olduğuna görə 4s-orbitalı 3d - orbitalından əvvəl dolur. Bu səbəbdən də 5s- orbitalı ($n+1=5+0=5$), 5p-orbitalından ($n+1=5+1=6$) və 6s ($n+1=6+0=6$) orbitalı isə 4f-orbitalından ($n+1=4+3=7$) əvvəl tutulur.*

II qayda: *$n+1$ cəminin ədədi qiyməti bərabər olan iki orbitaldan baş kvant ədədinin qiyməti kiçik olan orbital əvvəlcə dolur. Məsələn, 3d- və 4p- orbitalları üçün $n+1$ cəmi bərabərdir (uyğun olaraq $3+2=5$;*

$4+1=5$). Bu halda $3d$ -orbitalı üçün $n=3$ və $4p$ -orbitalı üçün $n=4$ olduğundan, qaydaya əsasən $3d$ – orbitalı $4p$ orbitalından əvvəl dolur.

Ümumiyyətlə, orbitalların elektronlarla dolma ardıcılığı aşağıdakı kimi olur:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots$

d -Yarım səviyyədə maksimum 10 elektron olduğu üçün, bu səviyyənin elektronlarla tədricən dolması skandiumdan sonra gələn titan, vanadium və s. elementlərdə davam edir və sinkdə ($z=30$) tamamlanır. d – Elementləri dövr sistemin B qruplarını təşkil edir və bunlara keçid elementləri deyilir. Bu elementlərin hamısında növbəti elektron atomun axırdan ikinci təbəqəsinin d - yarım səviyyəsinə daxil olur. Bununla əlaqədar olaraq qeyd etmək lazımdır ki, elementlərin kimyəvi xassələri ilk növbədə onların xarici elektron təbəqəsinin quruluşu ilə müəyyən edilir. Odur ki, sıra nömrəsi artdıqca, d -elementlərinin kimyəvi xassələri s - və p - elementlərində olduğu kimi kəskin surətdə dəyişmir. Məsələn, d - elementləri metal olduğu halda s - və p - yarım səviyyələrin elektronlarla tədricən tamamlanması metaldan başlayıb tipik qeyri-metalla və nəhayət, təsirsiz qazla qurtarır.

Beləliklə, Kleçkovski qaydası keçid elementlərinin – skandium ($3d$), ittrium ($4d$), lantan ($5d$), lantanoidlər ($4f$) və aktinoidlər ($5f$) ailəsi elementlərinin əmələ gəlməsinin səbəbini müəyyən edir. Bildiyimiz kimi, VII dövrdə 32 element olmalı və ekaradonla ($z=118$) tamamlanmalıdır. VIII dövrdə 50 element olmalıdır. $[0,5 \cdot (n+2)^2 = 0,5(8+2)^2 = 0,5 \cdot 100 = 50]$. Bu dövr 119-cu elementlə başlayıb 168-ci elementlə qurtarmalıdır. IX dövrdə də $x=0,5 (n+1)^2$ düsturuna əsasən 50 element olmalı və o, 218-ci elementlə tamamlanmalıdır. Hazırda 134-cü elementə qədər atomların elektron quruluşu irəlicədən müəyyən edilmişdir.

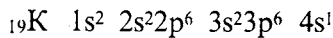
van

2.6. Atomların elektron formulu

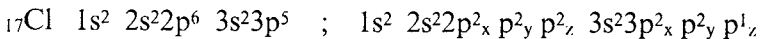
Atomda elektronların kvant səviyyələri və yarım səviyyələr üzrə paylanması atomun elektron konfigurasiyası adlanır. Atomların elektron konfigurasiyası, adətən, elektron formulları şəklində göstərilir. Elektron formulu tərtib etmək üçün elementin sıra nömrəsi

(elektronların sayı) və atomda olan kvant səviyyələrinin sayı (n-in qiyməti) məlum olmalıdır.

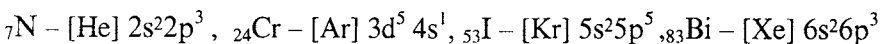
Məlumdur ki, n-in qiyməti həm də elementin hansı dövrə mənsub olduğunu göstərir. Məsələn, sıra nömrəsi 19 olan kalium IV dövr elementi olduğundan onun elektronları 4 kvant səviyyəsində paylanır. Hər kvant səviyyəsinin yarımşəviyyələrdən ibarət olduğunu nəzərə alsaq, kaliumun elektron formulu belə yazılır:



Göründüyü kimi, əvvəlcə kvant səviyyəsinin nömrəsi göstərilir, sonra yarımşəviyyələr yazılır və yarımşəviyyələrdəki elektronların sayı sağ tərəfdə qüvvət şəklində göstərilir. Elektronların ümumi sayını hesablamaq üçün üstlər toplanır. Elektron formullarını dəqiq ifadə etmək üçün elektronları hər bir yarımşəviyyə həddində orbitallarda göstərilir. Məlumdur ki, p-elektronlar yarımşəviyyə daxilində üç orbitalda (p_x , p_y və p_z) yerləşir. Xlorun elektron formulunun yarımşəviyyələr və orbitallar vasitəsilə ifadəsi aşağıda verilmişdir:

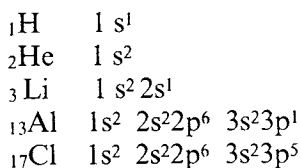


Bəzən elektron formulunu tam yazmağa ehtiyac olmur. Çünki elementin kimyəvi xassələri axırıncı kvant səviyyəsinin elektronları ilə əlaqədardır. Odur ki, bir çox hallarda elektron formulunun qısa yazılışı tərtib edilir. Məlumdur ki, hər bir dövrün element atomlarının daxili kvant səviyyələrinin elektron quruluşu əvvəlki dövrdə yerləşən «təsirsiz» qazın atom quruluşunun eynidir. Ona görə də elektron formulunun qısa yazılışında atomun daxili kvant səviyyələri əvəzinə müvafiq «təsirsiz» qazın simvolu və onun yanında valent elektronlarının paylandığı yarımşəviyyələr göstərilir. Məsələn, azot, xrom, yod və bismutun elektron formulullarının qısa yazılış forması aşağıdakı kimidir:

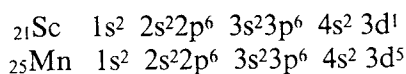


Məlumdur ki, elementlərin sıra nömrəsi artdıqca atomda elektronların sayı da artır. Növbəti elektronun hansı kvant səviyyəsinə daxil olmasından asılı olaraq bütün elementləri üç yerə ayırmaq olar:

I. Bütün əsas yarımqrup elementlərinin sıra nömrəsi artdıqca elektronlar tədricən atomun axırncı kvant səviyyəsinin s- və ya p- yarımsəviyyəsinə daxil olur. Bu səviyyələrdə olan elektronların cəmi qrupun nömrəsinə bərabərdir. Məsələn:



II. Bütün əlavə yarımqrup elementlərinin sıra nömrəsi artdıqca elektronlar tədricən atomun axırdan ikinci kvant səviyyəsinin d- yarımsəviyyəsinə daxil olur. Məsələn:



Bu elementlər üçün axırncı kvant səviyyəsindəki elektronlarla, ondan əvvəlki təbəqənin d- yarımsəviyyəsindəki elektronların cəmi qrupun nömrəsinə bərabərdir.

Q e y d: 1. Spektrlərin tədqiqi göstərmişdir ki, bu elementlərdən 9-nun (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt və Au) axırncı təbəqəsində iki deyil, bir elektron vardır. İkinci elektron axırdan ikinci təbəqənin d- yarımsəviyyəsinə keçmişdir. Bu hadisə «uçurum» adlanır və ekzotermik effektlə xarakterizə olunur.

2. 46-cı element palladiumun V dövrdə yerləşdiyinə baxmayaraq, onun atomunda cəmi 4 kvant səviyyəsi vardır. Axırncı təbəqədəki elektronların hər ikisi d- yarımsəviyyəsinə keçmişdir. Odur ki, burada ikiqat «uçurum» baş vermişdir.

3. d- Yarımsəviyyəsində elektronların sayı tədricən birdən ona qədər artır. Lakin d^9 halı yalnız 78-ci element platində olur.

III. Lantanoid və aktinoidlərin sıra nömrəsi artdıqca elektronlar tədricən axırdan 3-cü kvant səviyyəsinin f- yarımsəviyyəsinə daxil olur. Bu elementlərin axırncı təbəqəsində 2, axırdan ikinci təbəqədə isə 8 elektron olur. Qadolinium, lütesium, kürium və lourensiumda isə 9 elektron vardır.

Elementlərin sıra nömrəsi artdıqca növbəti elektron atomun hansı yarımşəviyyəsinə daxil olursa, element həmin şəviyyənin adı ilə adlanır. Bu cəhətdən bütün elementlər s-, p-, d- və f- elementləri olmaqla dörd qrupa ayrılır (səh. 81).

2.7. Elektron formullarının qrafiki ifadəsi. Hund qaydası

Atomların elektron formulu qrafiki şəkildə də ifadə olunur. Qeyd etdik ki, maqnit kvant ədədi hər yarımşəviyyənin özünün də yarımşəviyyələrdən ibarət olduğunu göstərir. Kvant mexanikasına görə, bu yarımşəviyyələr orbital adlanır. Deməli, hər kvant şəviyyəsi s, p, d, f yarımşəviyyələrinə və onlar da orbitallara ayrılır. Orbital qrafiki olaraq xətlə (-) (yaxud xanalarla), elektron isə oxla ($\uparrow$) göstərilir. Kvant şəviyyələrini energetik cəhətdən fərqləndirmək üçün xətlər pilləli yazılır. Hər orbitalda olan elektronların maksimum sayı iki olduğundan, s-, p-, d-, f- yarımşəviyyələrində uyğun olaraq 1, 3, 5 və 7 orbital olur. Bir orbitalda bir və ya iki elektron ola bilər. İki elektron olduqda onların spinləri müxtəlif istiqamətdə olur $\uparrow\downarrow$.

Elektronların orbitallar üzrə paylanması Hund qaydasına tabedir: *Atomun dayanıqlı halının təmin olunması üçün elektronlar eyni yarımşəviyyənin orbitallarında elə yerləşir ki, onların spin kvant ədədlərinin cəminin mütləq qiyməti maksimum olsun.*

$$\sum m_s = \max$$

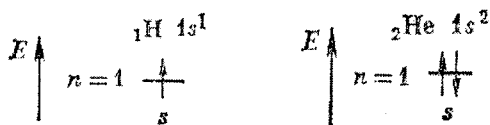
Eyni yarımşəviyyənin elektronları ilk növbədə tək-tək paylanaraq maksimum sayda orbital tutmağa çalışır. Məsələn, p-elektronların paylanmasını iki variantda yazmaq olar:

$$\begin{array}{ll} \text{I} & \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \sum m_s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = +3/2 \\ \text{II} & \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \text{—} \quad \sum m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = +1/2 \end{array}$$

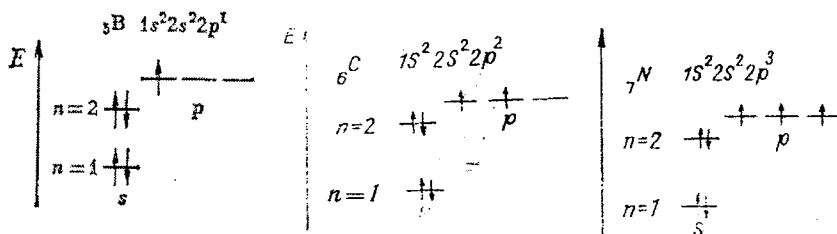
Bunlardan yalnız birinci variant düzgündür. Həmin variantda, Hund qaydasına uyğun olaraq, spin kvant ədədləri cəminin mütləq qiyməti maksimum olur. Ümumiyyətlə, verilmiş yarımşəviyyələr

həddində elektronlar eə yerləşməlidir ki, elektron sıxlığı fəzada simmetrik paylanmış olsun.

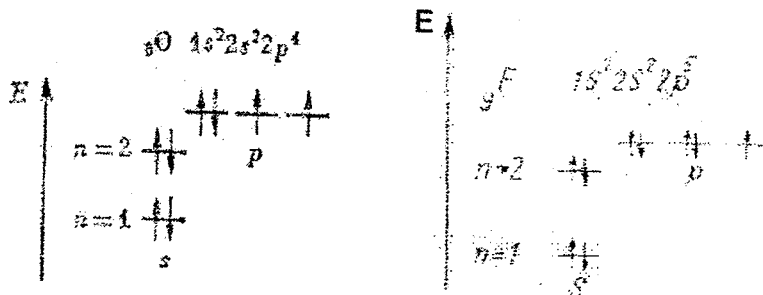
Atomda elektronların orbitallar üzrə paylanması aşağıdakı sxemlə də göstərilir: xətt orbitalı, ox- elektronu, oxun istiqaməti isə spin istiqamətini göstərir. Bəzi element atomlarının elektron formullarını qrafiki olaraq ifadə edək:



Sonrakı elementlərdə elektronlar boş orbitalları tutmağa çalışaraq spinlərini maksimuma çatdırır. Bu hal B, C və N elementlərində aşağıdakı kimi göstərilir:



p-Orbitallar tək elektronlarla tutulduqdan sonra artıq qalan elektronlar əks spinləri ilə həmin orbitallara daxil olur:



2.8. D.İ Mendeleyevin dövri qanunu və elementlərin dövri sistemi

Hər bir elm müəyyən təcrübi məlumatların və faktların toplanması ilə başlanır. Faktlar çoxaldıqca onların sistemə alınması daha zəruri olur. XIX əsrdə kimya elminin sürətlə inkişafı ilə əlaqədar olaraq alimlərin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri də elementlərin bütün xassələri arasındakı əlaqəni özündə əks etdirən təbii bir sistem tərtib etmək idi. Kimyəvi elementlərin müəyyən bir sistemini yaratmaq və onların xassələrini müqayisəli öyrənmək məsələsi üzərində bir çox alimlər işləmişlər. Elementlərin elmi sistemini tərtib edən rus alimi D.İ.Mendeleyev olmuşdur. O, bu sahədə 1861-1869-cu illər arasında tədqiqat işləri aparmışdır. Mendeleyev «Kimyanın əsasları» adlı əsərində yazırdı: Atom kütləsi elementin elə xassəsidir ki, bundan onun başqa xassələri də asılıdır. Odur ki, Mendeleyev elementlərin kimyəvi xassələrini onların atom kütlələri ilə əlaqələndirən qanunu tapmağı qarşıya məqsəd qoymuşdur. O, vaxtilə məlum olan 63 elementi atom kütlələrinin artmasına görə sıraya düzərək müşahidə etmişdir ki, hər müəyyən intervaldan sonra elementlərin oxşar xassələri dövri surətdə təkrar olunur. Mendeleyev müasirlərindən fərqli olaraq elementləri sistemləşdirərkən ancaq atom kütlələrini deyil, elementlərin kimyəvi xassələrini də nəzərə almışdır. Mendeleyev müşahidə etdiyi bu qanuna uyğunluğu belə ifadə etmişdir:

Elementlərin, eləcə də onların əmələ gətirdikləri bəsit və mürəkkəb maddələrin forma və xassələri atom kütlələrindən dövri surətdə asılıdır. Qanun 1869-cu il martın 1-də kəşf edilmişdir.

Sonrakı mərhələdə oxşar elementləri eyni qruplara ayırmaq, bir çoxlarının atom kütləsini dəyişmək, hələ məlum olmayan elementlərə yer vermək və nəticədə, elə bir sistem yaratmaq lazım idi ki, bu sistem dövri qanunu özündə tam əks etdirməsin.

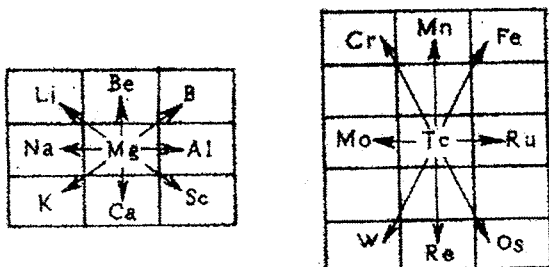
Mendeleyev elementləri atom kütlələrinin artmasına əsasən üfüqi xətlər üzrə elə düzdü ki, oxşar elementlər alt-alta düşsün. Təkrar olunan belə cərgələrə Mendeleyev dövrlər adı verdi və beləliklə, elementlərin dövri sistemini tərtib etdi.

Mendeleyev tellurun atom kütləsinin (127,6) yodun atom kütləsindən (127) çox olmasına baxmayaraq onları kimyəvi xassələrinə əsasən VI və VII qrupda yerləşdirmişdir. Həmçinin kobalt (58,9) ilə

nikeli (58,7), arqon (39,9) ilə kaliumu (39,1) atom kütləsinin prinsipi ilə yerləşdirməmişdir.

Dövri sistem ilk dəfə 1893-cü ildə Ramzay atom kütləsi 39,9 olan Arqonu kəşf edəndən sonra sınaqdan çıxmışdır. Həmin element atom kütləsinə görə kalium (39,1) ilə kalsium (40) arasında yerləşməli idi. Burada isə boş yer saxlanmamışdır. Bu isə çoxlu mübahisələrə səbəb oldu. Arqonun kəşfindən sonra helium, neon, kripton və ksenon kəşf olundu. Məlum oldu ki, onlar eyni xassələrə malik elementlərdir və ayrıca bir qrupda yerləşməlidir. Odur ki, onlar cədvəldə ayrıca sıfır qrupunda yerləşdirilmişdir.

Cədvəldə bütün üç istiqamətin kəsişməsi sistemin «ulduzcuğu» adlanır. Əksər elementlər səkkiz elementlə əhatə olunmuşdur. Bu elementlərdən dördü üfüqi və şaquli istiqamətdə, dördü isə diaqonalları istiqamətində yerləşmişdir. Məsələn, maqnezium və texnesium elementlərinin xassələri dörd əsas və dörd əlavə elementlərin xassələrinin orta qiymətindən ibarət olur (şəkil 2.7).



Şəkil 2.7. Mg və Tc -un xassə etibarı ilə onları əhatə edən elementlərə oxşarlığı

Mendeleyev sistemin bu xassəsindən məntiqi nəticə çıxararaq bəzi məlum olmayan elementlərin xassələrini çox dəqiqliklə söyləmişdir. O, üç elementin xassələrini göstərərək, onları şərti olaraq ekabor (skandium), ekaalüminium (qallium) və ekasilisium (germanium) adlandırdı («eka» burada elementin birinci analoqu mənasında işlədilir). Mendeleyev bu elementlərin atom kütlələrini və bir sıra fiziki xassələrini dörd qonşu elementin xassələrinə əsasən vermişdir. Göstərilən elementlərin hər üçü hələ Mendeleyevin sağlığında kəşf edildi. Həmin elementlərin təcrübədə öyrənilən xassələri, Mendeleyevin qabaqcıdan göstərdiyi xassələrlə eyni oldu. 1875-ci ildə fransız alimi

Lekok de Buabodran qalliumu, 1880-cı ildə İsveç alimi L.Nilson skandiumu və 1886-cı ildə alman alimi K.Vinkler germaniumu kəşf etdi. Mendeleyev bu alimləri «dövri qanunu əsl təsdiq edənlər» adlandırmışdır. Mendeleyevə qədər elementlərin təsnifatı üzərində müxtəlif ölkələrin kimyaçıları çalışmış, lakin qəti bir nəticə əldə edə bilməmişlər. Qeyd etmək lazımdır ki, XIX əsrin 60-cı illərində elementlərin təsnifatının 50-dən çox növü var idi. İlk dəfə fransız alimi Debereyner 1817-ci ildə oxşar elementlərin triadalarını düzəltmiş və onu 1829-cu ildə təkmilləşdirmişdir. 1857-ci ildə Lensen 20 triada vermişdir. 1863-cü ildə Şankurtua silindrin ətrafında spiral üzrə 50 elementi atom kütləsinin artması qaydası ilə düzərək oxşar elementlərin alt-alta düşməsini müşahidə etmişdir. 1865-ci ildə Nyülends müəyyən etmişdir ki, əgər elementlər atom kütləsinin artması üzrə düzülərsə, 8-ci elementdə xassə təkrar olunur. O, elementlərin bu qayda ilə yerləşdirilməsini «oktava qanunu» adlandırmışdır. Bunlardan Meyerin işləri nisbətən üstünlük təşkil edirdi. O, 1864-cü ildə xassə etibarilə ətraflı öyrənilmiş elementlərin cədvəlini verdi, 1868-ci ildə onu bir qədər təkmilləşdirərək cədvələ dövrlər əlavə etdi. Lakin onun tərtib etdiyi cədvəl 2-ci dövrdən başlayırdı, çünki Meyer yalnız hidrogen elementindən ibarət dövr göstərməyə inamsızlıqla yanaşırdı. Bundan başqa elementlərin 12-si (Al, Ti, Mo, W, V, Ta, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt) düzgün yerləşdirilməmişdi. Beləliklə, Meyerin tərtib etdiyi cədvəl tamamlanmış deyildir. Onun cədvəlinin sonrakı variantı Mendeleyevin işlərindən sonra nəşr edilmişdir. Meyer elementlərin xassələrinin atom kütləsindən asılılığını görə bilməmişdi. O, 1870-ci ildə yazırdı ki, əgər elementlərin vaxtilə məlum olan atom kütlələrini əsas götürsək, onların bir qrupu cədvələ yerləşməz. Mendeleyev isə dövri qanunun düzgünlüyünə inanaraq ondan bir sıra məntiqi nəticələr çıxarmış və haqlı olaraq bəzi elementlərin atom kütlələrinə düzəliş vermişdir (Os, Ir, Pt, Au, In, Tc, Hg, Ni, Co).

Mendeleyevin dövri qanunu və elementlərin dövri sistemi bir sıra kimyaçılar tərəfindən inamsızlıqla qarşılandığı üçün yalnız 1890-cı ildə qəti qəbul edildi.

Dövri qanun və elementlərin dövri sistemi kəşf edilənə qədər yeni elementlərin kəşfi elmdə təsadüfi xarakter daşıyırdı. Dövri qanun atomların və onların nüvələrinin quruluşunu dərk etməyə imkan yaratmışdır. Sonuncu bir neçə on illər ərzində lazımi xassələrə malik olan ərintilər almaq üçün rəhbər tutulan prinsip dövri sistem olmuşdur.

Məsələn, müəyyən edilmişdir ki, elə elementlər öz aralarında tədricən dəyişən tərkibli ərinti əmələ gətirə bilər ki, onlar eyni qrupa daxil olsun; kristal qəfəsləri eyni tipli olsun və atom radiuslarının ölçüləri arasındakı fərq az olsun (10%-ə qədər). Atom radiusları 10-20% arasında fərqlənsə, elementlərin ionlaşma enerjisi və elektromənfiyi də qiymətə fərqli olur. Bu halda iki element yalnız məhdud şəkildə ərinti verir. Göstərilən fərq 20%-dən çox olduqda elementlər öz aralarında əksər hallarda ərinti əmələ gətirmir. Deyilənlərlə yanaşı, dövrü qanun və dövrü sistemə istinad etmədən elementlərin sintezi ağılaşmaz olardı. Dövrü qanun təbiətin əsas qanunlarından biridir. Öz əhəmiyyəti etibarı ilə bu qanunu Nyutonun cəzbəmə qanunu, Darvinin təkamül təlimi nəzəriyyəsi və Eynşteynin nisbilik prinsipi ilə müqayisə etmək olar. F.Engels Mendeleyevin kəşfini elmi şücaət adlandırmışdır.

Hazırda elementlərin dövrü sisteminin 400-dən çox variantı vardır. Bunlardan Mendeleyevin tərtib etdiyi düzbucaqlı formalı cədvəl daha əlverişlidir. Mendeleyev elementləri dövrlər, qruplar və sıralar üzrə yerləşdirmişdir. Dövrü sistemdə 10 üfüqi sıradan ibarət VII dövr vardır. I dövrdən başqa qalan dövrlərin hər biri qələvi metalla başlayıb təsirsiz qazla qurtarır. I, II və III dövrlər kiçik, qalanları isə böyük dövrlər adlanır. Kiçik dövrlər bir sıradan, böyük dövrlər isə cüt və tək olmaqla iki sıradan ibarətdir. VII-ci dövr tamamlanmadığından yalnız bir sıradan ibarətdir.

VI və VII dövrlərdən iki əlavə sıra ayrılmış və bunlar ayrıca olaraq cədvəlin aşağı hissəsində verilmişdir. Bu sıralara hərəsində 14 və 13 element olmaqla, lantanoidlər (58-71) və aktinoidlər (90-103) daxil edilmişdir. Sıra nömrəsi tək olan dövrlərdə elementlərin sayını $X=0,5(n+1)^2$, sıra nömrəsi cüt olan dövrlərdə isə $X=0,5(n+2)^2$ düsturlarından istifadə etməklə hesablamaq olar. n -in qiymətlərinə uyğun I dövrdə 2, II və III dövrlərdə 8, IV və V dövrlərdə 18, VI dövrdə isə 32 element vardır. VII dövrdə hələlik 24 element vardır. Məşhur nüvə tədqiqatçıları Q.N.Flerov (Rusiya) və Q.Siborq (ABŞ) elmi surətdə əsaslandırmışlar ki, VII dövr 32 elementlə tamamlanmalı və VIII dövr başlanmalıdır. Dövrü sistem 8 şaquli qrupdan ibarətdir. Hər qrup əsas və əlavə yarımqruplara ayrılmışdır. Əsas yarımqruplar A qrup, əlavə yarımqruplar isə B qrup adlandırılır. B qrup elementləri böyük dövrlərə daxil olmaqla metallardan ibarətdir.

Dövrü sistemə daxil olan təsirsiz qazların əvvəllər birləşmələri məlum olmadığından onlara belə ad verilmiş və cədvəlin sıfırıncı

qrupuna daxil edilmişdir. Hazırda bu qazların bəzilərinin birləşmələri məlumdur və onlar VIII A qrupunu təşkil edir.

Qrupun nömrəsi elementin oksigenə görə baş valentini göstərir. Bu cəhətdən bəzi elementlər müstəsnaqlıq təşkil edir. Məsələn, I qrup elementlərindən mis iki, qızıl isə üçvalentli birləşmələr də əmələ gətirir. VII qrupda yerləşməsinə baxmayaraq flüor birləşmələrdə bir valentlidir. VIII qrup elementlərindən 8 valentli birləşməsi məlum olan yalnız osmium və ruteniumdur. Elementlərin oksigenə görə baş valentləri qrupdan qrupa keçdikcə bir vahid artır.

IV A, V A, VI A və VII A qrup elementləri hidrogenlə uçucu birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələrdə elementin valentliyi qrupdan qrupa keçdikcə bir vahid azalır. A qruplarda atomların radiusları böyüdükcə elementlərin metallıq xassəsi güvvətlənir.

Elementin dövrü sistemdə tutduğu mövqe onun atomunun quruluşu ilə bilavasitə əlaqədardır. Məsələn, elementin kvant təbəqələrinin sayı, həmin elementin yerləşdiyi dövrün nömrəsinə bərabərdir. Kimyəvi elementlərin xassələri valent elektronları yerləşən kvant səviyyələrinin quruluşu ilə müəyyən olduğundan sonuncu elektronla dolmaqda olan yarımsəviyyəyə görə elementləri dörd ailəyə ayırırlar: s-, p-, d- və f- elementlər. s- Orbitalı elektronla tamamlanan elementlərə s- elementləri deyilir. Dövrü sistemin I A , II A qrup elementləri, hidrogen və helium s-elementləridir. p-Orbitalı elektronla tamamlanan elementlərə p- elementləri deyilir. III A- VIII A qrup elementləri (heliumdan başqa) p- elementləridir. s- və p- elementlərdə atomların xarici elektron təbəqələri dolur və həmin təbəqələrdə elektronların maksimum sayı elementin yerləşdiyi qrupun nömrəsinə bərabər olur:

I qrup
 $_{11}\text{Na } 1s^2 2^2 2p^6 3s^1$
 s-element

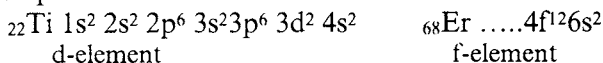
II qrup
 $_{12}\text{Mg } 1s^2 2^2 2p^6 3s^2$
 s-element

III qrup
 $_{13}\text{Al } 1s^2 2^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 p-element

IV qrup
 $_{14}\text{Si } 1s^2 2^2 2p^6 3s^2 3p^2$
 p-element

d- Orbitalı elektronla tamamlanan elementlərə d- elementləri deyilir. Dövrü sistemin bütün B qrup elementləri d-elementləridir. f-Orbitalı elektronla tamamlanan elementlər isə f-elementlər adlanır. f-Elementlərinə lantanoid və aktinoidlər daxildir. d – Elementlərində

atomların xaricdən ikinci, f- elementlərində isə xaricdən üçüncü elektron təbəqəsi tədricən tamamlanır:



Məlumdur ki, elementin sıra nömrəsi atomun bütün xassələrini ifadə edən ən mühüm bir kəmiyyəti – nüvənin yükünü göstərir. Bu qanunauyğunluq 1913-cü ildə ingilis alimi Q. Mozli tərəfindən təcrübə yolu ilə sübut edilmişdir. O, müxtəlif elementlərin xarakterik rentgen spektrlərinin dalğa ədədinin atomun nüvə yükündən asılılığını öyrənərək aşağıdakı qanunu vermişdir:

Atomun xarakterik rentgen spektr xətlərinin dalğa ədədlərinin kvadrat kökü onun nüvə yükünün xətti funksiyasıdır.

Qanunun riyazi ifadəsi belədir :

$$\sqrt{v} = a(z - b)$$

burada: v - dalğa ədədi, a - mütənasiblik əmsalı, b - ekranlaşma sabiti, z isə nüvənin yüküdür.

Nüvə yükünün ardıcıl artmasından asılı olaraq dalğa ədədinin kvadrat kökünün xətti dəyişməsi həmin yükü təyin etməyə imkan verir.

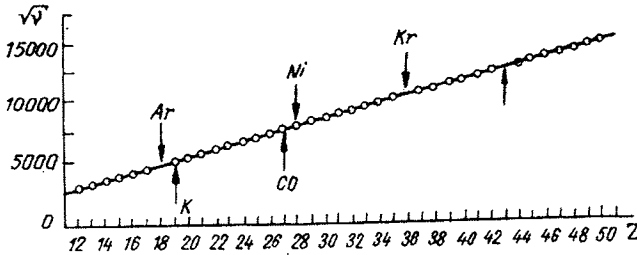
Mozli qeyd etmişdir ki, Mendeleyev Ar və K, Te və I, Co və Ni elementlərini atom kütlələrinin artması üzrə yerləşdirilməsi prinsipini pozsa da, onların xassələrinin dəyişməsinə nəzərə alaraq düzgün hərəkət etmişdir. Çünki elementin bütün xassələri onun nüvəsinin yükü ilə müəyyən olunur. Dövri sistemdə elementlər nüvələrinin yüklərinin artması ardıcılığı ilə düzülmüşdür. Bu baxımdan dövri sistemə nəzər saldıqda aydın olur ki, bir xanadan digərinə keçdikdə atom nüvəsinin yükü bir vahid artır. Bu kəmiyyət dəyişikliyi bir kimyəvi elementi digərindən fərqləndirən dərin keyfiyyət dəyişikliyinə səbəb olur. Devیلənləri nəzərə alaraq dövri qanunun müasir tərifı belə ifadə olunur:

Elementlərin, eləcə də onların əmələ gətirdikləri bəsit və mürəkkəb maddələrin forma və xassələri atom nüvələrinin yükündən dövrü surətdə asılıdır.

Mozli özünün qanunundan istifadə edərək sıra nömrəsi 43,61,72,75,85,87 olan və hələ kəşf olunmamış elementlərin tapılacağını söyləmiş və eyni zamanda dövrü sistemdə Co – Ni, Ar – K, Te – İ yerini dəqiqləşdirmişdir (şəkil 2.8).

Dalğa ədədinin təcrübi qiymətinə uyğun olaraq qrafikdən naməlum nüvə yükünü tapmaq olar. Nüvənin yükü ədədi qiymətcə

elementin sıra nömrəsinə bərabərdir. Bu fakt dövri sistemdə elementlərin ardıcıl yerləşməsinə müəyyənləşdirməklə yeni elementlərin kəşfinin mümkünlüyünü göstərdi.



Şəkil 2.8. Dalğa ədədinin kvadrat kökünün nüvə yükündən asılılığı

Mozli qanunu Mendeleyev tərifini heç də inkar etmir, əksinə, onu daha da dəqiqləşdirir, onu elmin müasir səviyyəsi ilə əlaqələndirir. Dövri qanunun müasir tərfi dövri sistemin mahiyyətini və onun fiziki mənasını daha dərinlən dərk etməyə imkan verir. Elementlərin dövri sistemi dövri qanunun qrafiki ifadəsidir.

Elementlərin xassələrinin nüvənin yükündən dövri surətdə asılılığı onların fiziki və kimyəvi xassələrinin müxtəlifliyində özünü göstərir. Bu asılılıq, elementlərin sıra nömrəsi artdıqca onların atomunun elektron konfigurasiyasının dövri surətdə dəyişməsi ilə əlaqədardır. Elektron quruluşunun dövriliyi onunla izah edilir ki, sıra nömrəsi artdıqca hər müəyyən intervaldan sonra oxşar elektron konfigurasiyasına malik olan s-, p- və d- elementləri təkrar olunur. Bununla əlaqədar olaraq atomun ölçüsü, ionlaşma enerjisi, elektrona hərisliyi, elektromənfiliyi, oksidləşmə dərəcəsi və başqa xassələri də dövri surətdə dəyişir.

103-cü elementlə aktinoidlər sırası tamamlanmışdır. 104-cü elementi IV B qrupuna, 105, 106 və 107-ci elementlər uyğun olaraq VB, VIB və VIIB qruplarına daxil edilir. 108, 109 və 110-cu elementlər Mendeleyev qaydasına görə ekaosmium, ekairidium və ekaplatin adlandırılaraq platin ailəsi metallarını tamamlayırlar. 111-ci element keçid metalı olmaqla IB qrupuna, 112-ci element isə civənin analoqu olmaqla IIB qrupuna daxil edilmişdir.

1997-ci ildə Nəzəri və Tətbiqi Kimyanın Beynəlxalq İttifaqı (İYUPAK) 104 – 109-cu elementlərin adlarını dəyişdirmiş və yeniləri ilə əvəz etmişlər (cədvəl 2.3)

Cədvəl 2.3

Yeni elementlərin yeni adları

Elementin sıra nömrəsi	Adı	Simvolu	Kəşf olunduğu yer
104	Rezerfordium	Rf	Dubna-Berkli
105	Dubnium	Db	Dubna-Berkli
106	Siborqium	Sg	Berkli-Livermor
107	Borium	Bh	Darmstadt
108	Xasium	Hs	Darmstadt
109	Mentnerium	Mt	Darmstadt

2.9. Atom və ion radiusları

Elektronun dalğa təbiəti ilə əlaqədar olaraq elektron buludu və bütünlüklə atom müəyyən sərhədə malik olmur. Odur ki, ayrıca götürülmüş atom və ya ionun radiusunu ölçmək mümkün deyil. Bununla əlaqədar olaraq hesablamalarda effektiv radius anlayışından istifadə olunur. Effektiv radius dedikdə, atomların qarşılıqlı təsirdə olduğu radiuslar nəzərdə tutulur.

Effektiv radiusların ölçüsü rentgen quruluş analizi üsulları vasitəsilə təyin edilmiş nüvələrarası məsafəyə əsasən hesablanır. Bu radius kristal təşkil edən iki qonşu atomun mərkəzi arasındakı məsafənin (atom nüvələri arasındakı məsafə) yarısına bərabərdir. Məsələn, mis kristallarında nüvələrarasındakı məsafə 0,256 nm olduğundan onun atom radiusu bu məsafənin yarısına, yəni 0,128 nm-ə bərabərdir. Atom radiuslarının nüvələrin yükündən asılılığı dövrü xarakter daşıyır. Hər bir dövr daxilində nüvələrin yükü artdıqca, atom radiusları kiçilir, çünki müsbət yükün artması xarici kvant

səviyyəsi elektronlarının nüvə tərəfindən cəzb olunmasını gücləndirir. Bununla əlaqədar olaraq metalların radiusu maksimum, «təsirsiz qazların» minimum qiymət alır.

Atomun radiusu böyüdükə, onun xarici təbəqəsində yerləşən elektronların nüvə ilə əlaqəsi zəifləyir. Elementlərin atom radiusu eyni dövr daxilində soldan sağa getdikcə azalır. Dövrədən dövrə keçdikdə, yeni elektron təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq atomların radiusu da artır.

Dövrə sistemin B qrup elementlərində dövrədən dövrə keçdikcə yeni elektron təbəqəsinin yaranmasına baxmayaraq atom radiuslarının artması demək olar ki, müşahidə edilmir. d-Elementlərinin atom radiuslarının kiçilməsi effekti, d- sıxlaşması adlanır. Bunun nəticəsidir ki, V və VI dövrlərin d-elementlərinin atom radiusları təxminən eynidir. Məsələn, sirkonium və hafniumun atom radiusları eyni (0,157 nm), molibden və volframın atom radiusları isə uyğun olaraq 0,136 nm və 0,137 nm-dir.

Atom elektron verdikdə effektiv radiusu kiçilir. Məsələn, kalium atomunun radiusu 0,236 nm, ionun radiusu isə 0,133 nm-ə bərabərdir. İonun yükü artdıqca, onun radiusu ilə atom radiusu arasındakı fərq də artır. Məsələn, xrom atomunun, Cr^{2+} və Cr^{3+} ionlarının radiusu uyğun olaraq 0,127 nm, 0,083 nm və 0,064 nm təşkil edir. Atom elektron qəbul etdikdə mənfi yüklü iona çevrilir və onun radiusu böyüyür. Məsələn, xlor atomunun və Cl^- ionunun radiusları uyğun olaraq 0,099 nm və 0,181 nm olur.

Eyni yarımqrup daxilində elementlərin sıra nömrəsi artdıqca eyniyüklü ionların radiusu artır. Müşahidə edilən qanunauyğunluq elektron təbəqələrinin sayca artması ilə izah olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, eyni element atomunun radiusu atomlar arasındakı rabitənin növündən asılıdır. Məsələn, metal natriumun kristal qəfəsində nüvələrarası məsafə $d=0,32$ nm olduğundan, natrium atomunun radiusu 0,16 nm olar. Atom radiusunun qiymətinə təsir edən başqa bir faktor rabitənin birqat, ikiqat və ya üçqat olmasıdır. Bu halda kovalent radiusun qiyməti getdikcə azalır. Məsələn, karbon atomunun kovalent radiusu uyğun olaraq 0,077 nm, 0,067 nm və 0,060 nm-dir.

2.10. İzotoplar

Proton-neytron nəzəriyyəsi atomun quruluşu haqqındakı təsəvvürlərin formalaşmasında meydana çıxan daha bir ziddiyyəti həll etməyə imkan verdi. Əgər element atomlarının nüvələrinin müəyyən sayda nuklonlardan ibarət olduğunu qəbul etsək, onda bütün elementlərin atom kütlələri tam ədədlərlə ifadə olunmalıdır. Elementlərin bəziləri üçün bu, doğrudan da, belə olduğu halda, onların əksəriyyətinin atom kütlələri kəsrlə ifadə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, təbiətdə mövcud olan əksər elementlərin hər biri müxtəlif kütləli, lakin kimyəvi xassələri oxşar olan atomlar qarışığından ibarətdir. Belə atom qarışıqlarını ilk dəfə tərkib hissələrinə F.Aston ayırmış və ingilis alimi F.Soddinin təklifi ilə onlara izotop adı verilmişdir ki, bu da yunanca «izos» (eyni) və «topos» (yer) sözlərindən əmələ gəlmişdir.

Nüvələrinin yükü eyni, kütlə ədədləri müxtəlif olan eyni element atomlarına izotoplar deyilir.

Elementin atom kütləsi onun təbiətdə faizlə yayılmış izotoplarının kütlə ədədlərinin orta qiymətinə bərabərdir. Odur ki, nisbi atom kütlələrinin çoxu kəsrlə alınır. Məsələn, təbiətdə mövcud olan xlorun 75%-nin atom kütləsi 35; 25%-nin isə 37-dir. Buradan xlorun nisbi atom kütləsi 35,5 olar:

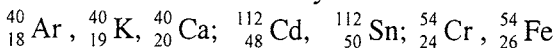
$$A_r(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35,5$$

Eyni elementin izotoplarını eyni kimyəvi işarə ilə göstərirlər. Elementin kimyəvi işarəsinin yuxarı sol tərəfində izotopun atom kütləsi, aşağı sol tərəfində isə onun nüvəsinin yükü göstərilir: $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$. Bəzi elementlərin izotoplarının müstəqil adı və kimyəvi işarəsi var. Məsələn, $^{222}_{86}\text{Rn}$ - radon, $^{221}_{86}\text{Ac}$ - aktinon, $^{220}_{86}\text{Th}$ - toron. Eyni qayda ilə hidrogenin izotoplarını da fərqləndirirlər: ^1_1H - protium (adi hidrogen atomu), ^2_1H - deyterium (ağır hidrogen atomu D ilə işarə olunur) və ^3_1H - tritium (T ilə işarə olunur).

İzotoplar bir-birindən davamlılığına görə fərqlənir. Məsələn, təbii hidrogen protium (99,94%) ilə deyterium (0,016%) davamlı izotopların qarışığından ibarətdir. Tritium davamsızdır və radioaktiv parçalanmaya məruz qalır. Odur ki, təbii hidrogendə tritium olmur və

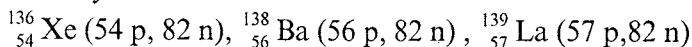
o, süni yolla alınır. 26 elementin yalnız bir davamlı izotopu vardır. Bunlara monoizotoplu elementlər deyilir. Onlar əsasən atom nömrələri tək olan və nisbi atom kütlələri təxminən tam ədədlər olan elementlərdir. 55 elementin bir neçə davamlı izotopu vardır. Bu elementlər poliizotoplu elementlər adlanır (onların əksəriyyətinin atom nömrələri cüt ədədlərdir). Ən çox –12 izotopa malik element qalaydır. Qalan elementlərin izotopları radioaktivdir. Bunlar ağır elementlərdir və cədvəldə sıra nömrəsi 84 olan elementdən başlayır. Nisbətən yüngül elementlərdən texnesium (43) və prometium (61) da belə elementlərdir. Bəzi elementlərin radioaktiv izotopları nisbətən davamlıdır və onlar böyük yarımparçalanma dövrü ilə xarakterizə olunur. Odur ki, bu elementlərə, məsələn, torium və urana təbiətdə rast gəlinir. Radioaktiv elementlərin əksəriyyətini süni yolla alırlar. Hazırda məlum olan 1500 izotopun 1200-ü süni yolla alınıb, 272-si davamlı, qalanları isə radioaktivdir.

Sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, kütlə ədədi eyni olan müxtəlif atom növləri də məlumdur. Bunlara izobar (yunanca «baros» çəki deməkdir) adı verilmişdir. *Kütlə ədədi eyni, lakin nüvəsinin yükü ilə fərqlənən atom növlərinə izobarlar deyilir.*



Nüvədə protonların sayı müxtəlif olduğu üçün izobarlar kimyəvi xassə etibarilə bir-birindən fərqlənir. İzotop və izobarların kəşfi sübut etdi ki, elementin atom kütləsi onun dövrü sistemdə yerini düzgün müəyyən etmir. Bunun üçün əsas amil protonların sayıdır. Odur ki, atom kütlələrinin kiçik olmasına baxmayaraq, dövrü sistemdə kalium arqondan, nikel kobaltdan və yod tellurdan sonra yerləşdirilmişdir.

Neytronların sayı eyni olan müxtəlif element atomlarına izoton deyilir. Məsələn, ksenonun, bariumun və lantanın hər birinin nüvəsində 82 neytron vardır:



2.11. İonlaşma enerjisi, elektrona hərislik və elektromənfilik

Həyəcanlanmamış atomdan elektron qoparmaq üçün sərf edilən enerji miqdarına ionlaşma enerjisi (İ) deyilir.

Atomun ionlaşma sxemini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$A^0 - e^- = A^+ - \dot{I}$$

İonlaşma enerjisi kC/mol, yaxud eV/atom vahidləri ilə ölçülür:

$$1 \text{ eV/atom} = 96,5 \text{ kC/mol}$$

Elementlərin xarici təbəqəsində elektronların sayı çox olduqda onları qoparmaq üçün müvafiq olaraq $\dot{I}_1$, $\dot{I}_2$, $\dot{I}_3$ və s. ionlaşma enerjisi sərf edilir. Birinci elektronu qoparmaq üçün sərf edilən enerji nisbətən az olur: yəni $\dot{I}_1 < \dot{I}_2 < \dot{I}_3 \dots$. İonlaşma enerjisi metalların aktivliyini müqayisə edir. Bu məqsədlə birinci ionlaşma enerjisinin qiymətindən istifadə olunur. Bəzi elementlərin ionlaşma enerjisinin qiyməti 2.4-cü cədvəldə verilir.

Cədvəl 2.4

Bəzi elementlərin ionlaşma enerjisi

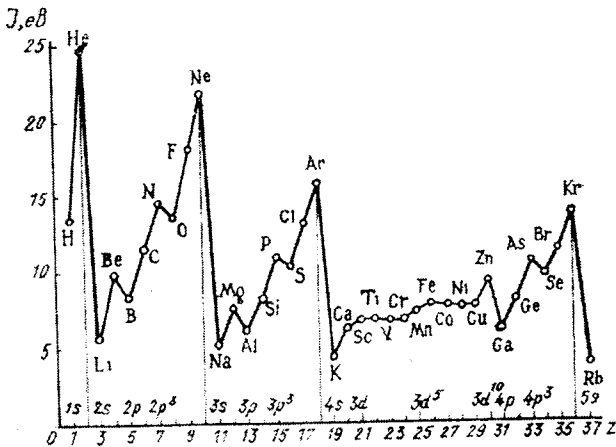
Element	$\dot{I}_1$, eV	$\dot{I}_2$, eV	Element	$\dot{I}_1$, eV	$\dot{I}_2$, eV
H	13,6	-	Na	5,14	47,29
He	24,58	54,40	Mg	7,64	15,03
Li	5,39	75,62	Al	5,98	18,82
Be	9,32	18,21	Si	8,15	16,34
B	8,30	25,15	P	10,48	19,72
C	11,26	24,38	S	10,36	23,40
N	14,53	29,60	Cl	13,01	28,80
O	13,61	35,15	Ar	15,76	27,62
F	17,42	34,98	K	4,31	13,81
Ne	21,56	41,07	Ca	6,11	11,87

Cədvəldən görünür ki, elementin ionlaşma enerjisi onun elektron konfigurasiyasından asılıdır. IA qrup elementləri ən kiçik ionlaşma enerjisinə malikdir. Odur ki, onların reduksiyaedici qabiliyyəti başqa metallara nisbətən üstündür. IA qrup elementlərin tamamlanmış təbəqəsindən $(n-1)s^2 p^6$ və Li –dan $2s^2$ elektronu qoparmaq üçün daha çox enerji ($\dot{I}_2$) sərf etmək lazımdır. İonlaşma enerjisi dövrlər üzrə soldan sağa artır, qruplar üzrə isə yuxarıdan aşağıya doğru azalır.

Atomun müsbət yüklü iona çevrilməsi üçün sərf edilən enerjinin miqdarı onun radiusunun ölçüsündən asılıdır. Valent elektronları nüvədən uzaqda yerləşdikdə, onlar nüvə tərəfindən zəif qüvvə ilə cəzb olunur. Odur ki, A qrup elementlərində atomun radiusu artdıqca

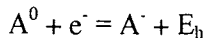
ionlaşma enerjisi uyğun olaraq azalır. Əksinə, eyni dövr daxilində soldan sağa getdikcə atomların ionlaşma enerjisi tədricən artır. Deyilənlərə əsasən ən aktiv metal fransiumdur.

Elementlərin nüvəsinin yükündən asılı olaraq ionlaşma enerjisinin dəyişməsi 2.9-cu şəkildə göstərilir. Şəkildən aydındır ki, ən kiçik ionlaşma enerjisində IA qrup elementləri, ən böyük ionlaşma enerjisində VIII qrupun s- və p- elementləri malikdir. s- və p- elementlərindəki bu fərq nüvənin effektiv yükünün artması ilə əlaqədardır.



Şəkil 2.9. İonlaşma enerjisinin elementin sıra nömrəsindən asılılığı

Atomun elektron qəbul edərək mənfi yüklü iona çevrilməsi prosesində xaric olan enerji miqdarına elektrona hərislik (E_h) deyilir. Atoma elektronun birləşmə sxemi belə yazılır:



Elektrona hərislik enerjisi ionlaşma enerjisinin vahidləri ilə ölçülür və elementlərin qeyri-metallıq xassəsini xarakterizə edir. Elementlərin elektrona hərislik enerjisi artdıqca onların qeyri-metallıq xassəsi qüvvətlənir. 2.5-ci cədvəldə bəzi elementlərin elektrona hərislik enerjisinin qiymətləri verilir.

Bəzi elementlərin elektrona hərislik enerjisi

Element	E_h , eV	Element	E_h , eV	Element	E_h , eV
H	0,754	N	-0,21	Al	0,52
He	-0,22	O	1,467	Cl	3,61
Li	0,54	F	3,62	K	0,52
Be	-0,19	Ne	-0,57	Br	3,54
B	0,30	Na	0,34	J	3,29
C	1,27	Mg	-0,22	-	-

Cədvəldən aydın olur ki, VIIA qrup elementləri ən böyük elektrona hərislik enerjisinə malikdir. Əksinə, s^2 (Be, Mg, Zn və s.) və s^2, p^6 (Ne, Ar, Kr) elektron konfigurasiyasına malik olan elementlərin elektrona hərislik enerjisi isə kiçikdir. Elektrona hərislik metallar üçün xarakterik deyil.

Elektrona hərislik enerjisinin təyini təcrübi çətinliklərlə əlaqədar olduğuna görə yalnız halogenlər üçün təyin edilmişdir. Qalan elementlər üçün bu kəmiyyət müxtəlif hesablamalar əsasında tapılmışdır. Bunlardan Born-Haber və Xartri-Fokun hesablama üsullarını göstərmək olar.

Elementlərin metallıq və qeyri-metallıq xassələrini xarakterizə etmək üçün çox vaxt elektromənfilik anlayışından istifadə olunur. Elektromənfilik kimyaçılara 150 il bundan əvvəl məlumdur. Lakin bu anlayışın elmi tərifini ilk dəfə görkəmli amerika alimi L. Polinq vermişdir. Prolinqə görə, birləşmədə atomun özünə elektron cəzb etməsi xassəsinə elektromənfilik (EM) deyilir. R. Malligenin təklifinə əsasən, elektromənfilik ionlaşma enerjisi ilə elektrona hərislik enerjisinin cəminin yarısına bərabərdir:

$$EM = \frac{I + E_h}{2}$$

A və B atomları qarşılıqlı təsirdə olduqda kimyəvi rabitə onların birindən digərinə elektron keçməsi hesabına yaranır (A^+B^- və ya B^+A^-). Tutaq ki, elektron A atomundan B atomuna keçmişdir. A atomundan elektronu qoparmaq üçün ionlaşma enerjisi I_A sərf olunur. Ayrılan elektron B atomuna birləşir və bu zaman elektrona hərislik enerjisi E_B ayrılır. Beləliklə, AB molekulunun əmələ gəlməsi prosesində $E_B - I_A$ miqdarında enerji xaric olur. BA molekulunun əmələ gəlməsi prosesində isə $E_A - I_B$ miqdarında enerji ayrılır. Təcrübə göstərir ki,

əmələ gəlməsinə az enerji sərf olunan ion asan yaranır. Bu onu göstərir ki, $E_B - I_A > E_A - I_B$, yaxud $I_B + E_B > I_A + E_A$ olduqda AB molekulu əmələ gəlir.

Elektromənfilik şərti kəmiyyətdir. Buna misal olaraq flüor və litium elementlərinin elektromənfiliyini hesablayaq (cədvəl 2.4 və 2.5):

$$EM_F = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{ eV}$$

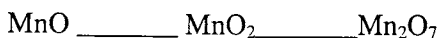
$$EM_{Li} = 5,39 + 0,54 = 5,93 \text{ eV}$$

Elektromənfilik enerji vahidləri ilə ölçülür. Onun mütləq qiyməti böyük ədədlər olduğundan, elektromənfiliyini nisbi qiymətindən istifadə olunur. Bu məqsədlə litiumun elektromənfiliyi vahid qəbul edilir və başqa elementlər üçün nisbi qiymətlər hesablanır. Məsələn,

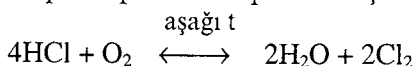
$$EM_F = 21,04 : 5,93 \approx 4 \text{ eV}$$

Elementin elektromənfiliyi molekulda elektron cütünün cəzbolunma istiqamətini, yəni molekulun polyarlığını təyin etməyə imkan verir. Belə ki, atomlar arasında rabitə kovalent olduqda, elektron cütü elektromənfiliyi böyük olan atoma yaxın olur və polyar molekul əmələ gəlir.

Elektromənfilik dəyişən kəmiyyətdir. O, elementin valent halından, kimyəvi rabitənin tipindən, reaksiyanın aparılma şəraitindən və s. faktorlardan asılıdır. Məsələn, manqanın aşağıda göstərilən oksidləri sırasında EM artır:



Qaz halında hidrogen-xloridlə, oksigenin reaksiyası aşağı temperaturda aparıldıqda oksigen xloru əvəz edir. Bu isə oksigenin elektromənfiliyinin xlorunkundan artıq olduğunu göstərir. Reaksiyanı yüksək temperaturda apardıqda isə əks proses baş verir:



yuxarı t

Bəzi elementlərin nisbi elektromənfiliyi 2.6-cı cədvəldə verilir. Cədvəldən aydın olur ki, IA qrup elementləri ən kiçik, VII A qrup elementləri isə ən böyük elektromənfiliyə malikdir.

Polinqə görə bəzi elementlərin nisbi elektromənfililiyi

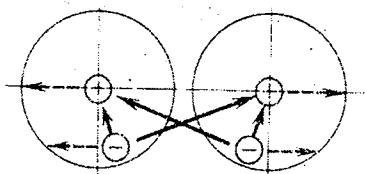
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3		Cr 1,6	Mn 1,6	Fe Co Ni 1,6 1,7 1,8
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,5	Nb 1,7			Ru Rh Pd 2,0 2,1 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	Zn 1,7		Sb 1,8	Te 2,1	J 2,6	
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4				Os Ir Pt 2,1 2,1 2,1
	Hg 1,8		Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

III fəsil. Kimyəvi rabitə

3.1. Kimyəvi rabitənin növləri

Kimyəvi rabitə müasir kimyanın mühüm problemlərindən biridir. Maddələrin xassələri, onun kimyəvi tərkibi, molekulda atomların birləşmə ardıcılığı, molekul və kristal quruluşları və xüsusilə reaksiyaya girmə qabiliyyəti rabitənin təbiətindən asılıdır. Molekul iki və ya daha çox atomdan təşkil olunmuşdur. Atomlar arasında kimyəvi rabitənin yaranması nəticəsində molekul əmələ gəlir. Kimyəvi rabitə elektrik təbiətlidir. Lakin əmələgəlmə mexanizmi müxtəlifdir.

Ən sadə molekul iki hidrogen atomundan əmələ gəlmiş H_2 molekuludur. Hidrogen molekulunda hidrogen atomlarını bir-birinə bağlayan qüvvələrin cəmi kimyəvi rabitə adlanır. Bu rabitə bir hidrogen atomunun nüvəsi ilə digər hidrogen atomunun elektron təbəqəsi arasında cəzəbmə, iki hidrogen atomunun nüvələri və elektron təbəqələri arasında dəfətmə qüvvələrindən ibarətdir (şəkil 3.1).



Şəkil 3.1. İki hidrogen atomunun yaxınlaşması zamanı cəzəbmə və dəfətmə qüvvələri

İki atom bir-birinə yaxınlaşdıqda onların dəfətmə və cəzəbmə qüvvələrindən ibarət qarşılıqlı təsir enerjisi atomların nüvələrarası məsafəsindən asılı olaraq dəyişir. Kimyəvi rabitə əmələ gəldikdə sistemin enerjisi azalır, yəni kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi zamanı həmişə enerji ayrılır. Ona görə də maddənin molekul halı atom halından davamlı olur.

Atomların iki və ya çoxatomlu kimyəvi davamlı sistem əmələ gətirməklə qarşılıqlı təsirinə kimyəvi rabitə deyilir.

Rabitənin xarakteri maddələrin xassələrinə təsir göstərir. Müasir təsəvvürlərə əsasən, kimyəvi rabitələr elektrik təbiətlidir, lakin əmələgəlmə mexanizmi müxtəlifdir. Kimyəvi rabitə yarandıqda atomların sonuncu kvant təbəqələri tamamlanır. Əksər halda səkkiz elektronlu oktet ($n^2 p^6$), bəzi hallarda isə iki elektronlu dublet forma (ns^2) yaranır. Kimyəvi rabitənin dörd tipini ayırd edirlər: ion rabitəsi, kovalent rabitə, hidrogen rabitəsi və metal rabitəsi. Koordinativ rabitə, dativ rabitə, σ - və π - rabitələr kovalent rabitələrin müxtəlif növləridir.

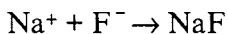
3.2. İon rabitəsi

İonlar arasında elektrostatik cazibə qüvvəsi ilə əmələ gələn kimyəvi rabitəyə ion rabitəsi deyilir. İon rabitəsi hesabına əmələ gələn birləşmələr ion birləşmələr adlanır.

İon rabitəsi elektroməfiliyi kəskin fərqlənən atomlar arasında, yəni aktiv metallarla qeyri-metallar arasında əmələ gəlir. Rabitənin əmələ gəlmə mexanizmi 1916-cı ildə alman alimi V.Kosselin irəli sürdüyü heteropolyar nəzəriyyə ilə izah olunur. Kosselə görə, ion rabitəsi elektronun bir atomdan başqasına keçdiyi halda yaranır. Nəticədə hər iki atom qonşu təsirsiz qazın davamlı elektron konfigurasiyasına malik olur. Belə ki, xarici elektron təbəqəsi elektron verən atom üçün özündən əvvəl, elektron qəbul edən atom üçün isə özündən sonra gələn təsirsiz qazın xarici elektron konfigurasiyasından ibarət olur. Məsələn olaraq üç qonşu element atomlarının elektron quruluşunu nəzərdən keçirək:

F 2) 7) ; Ne 2) 8); Na 2) 8) 1)

Natrium və flüor qarşılıqlı təsirdə olduqda, neonun elektron konfigurasiyasının əmələ gəlməsi üçün natriumun verdiyi elektronu flüor qəbul etməlidir. Bu qayda ilə əmələ gələn əks işarəli ionlar elektrostatik qüvvələrin təsiri ilə cəzəmə (elektron təbəqəsi ilə nüvə arasında) və dəfətmə (elektron təbəqələri arasında) qüvvələrinin tarazlaşdığı məsafəyə qədər bir-birinə yaxınlaşır və beləliklə, natrium-flüorid əmələ gəlir:



Elektronun bir atomdan başqa atoma keçməsi nəticəsində əmələ gələn rabitəyə ion rabitəsi və ya elektrovalent rabitə deyilir. Rabitə

əmələ gəldikdə, elektron verən atom müsbət, elektronu qəbul edən atom isə mənfi yüklənir. İon rabitəli birləşmələr qələvi və qələvi torpaq metalları ilə halogenlər arasında daha asan əmələ gəlir. Bununla belə, atomlar arasında yaranan rabitə bütünlüklə ion rabitəsindən ibarət olmur. Məsələn, rentgenoqrafik tədqiqatlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, LiF birləşməsində elektron buludunun təxminən 0,1 hissəsi ionlar arası sərhəddə qalır. Deməli, litium ilə flüor arasında yaranan rabitənin 90%-i ion, 10%-i isə kovalent rabitədən ibarətdir. Odur ki, həmin ionların faktiki yükü +1 və -1 deyil, +0,9 və -0,9-dur. Buna effektiv yük deyilir. Eyni vəziyyət başqa ion birləşmələrdə də müşahidə edilir. Məsələn, NaCl birləşməsində olan effektiv yük $\delta_{\text{Na}^+} = +0,8$ və $\delta_{\text{Cl}^-} = -0,8$ qiymətlərindən ibarətdir. Qeyd etmək lazımdır ki, hətta ən aktiv metal və ən aktiv qeyri-metal arasında əmələ gələn FrF birləşməsində belə, ion rabitəsi 93-94% təşkil edir.

Rabitə əmələ gətirən ionlar həm də mürəkkəb (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} və s.) olur. Bunlara uyğun birləşmələr də ion rabitəli birləşmələrdir.

Kovalent rabitədən fərqli olaraq ion rabitəsində istiqamətlilik və doymuşluq xassəsi yoxdur. İonlara elektrik yükü olan kürəcik kimi baxılır və onların elektrik sahəsi fəzada bütün istiqamətlərdə bərabər paylanır. Odur ki, hər bir ion əks yüklü ionları bütün istiqamətlərdə cəzb edir. Beləliklə, ion rabitəsi doymamışlıq xassəsi göstərməklə fəzada istiqamətlənməmiş olur.

İon rabitəsində istiqamətlilik və doymuşluq xassəsi olmadığından hər bir ion müxtəlif sayda əks yüklü ionlarla birləşir. Onların sayı ionların ölçüsündən, eyni yüklü və müxtəlif ionların bir-birini cəzb və dəfətmə qüvvələri nisbətindən asılıdır. Məsələn, NaCl kristalında hər bir Na^+ ionu altı Cl^- ionu ilə və əksinə, hər bir Cl^- ionu altı Na^+ ionu ilə fəzada qarşılıqlı təsirdə olur. İon rabitəli birləşmələrdə kristallar molekulardan deyil, çoxlu sayda əksyüklü ionlardan ibarətdir. Bütünlükdə kristala çoxlu sayda ionlardan təşkil olunmuş makromolekul kimi baxılır: Na_nCl_n , $\text{Ca}_n\text{Cl}_{2n}$. Odur ki, ion birləşmələr üçün yazılan kimyəvi formullar şərtidir. İon rabitəli birləşmələr yalnız qaz halına keçdikdə assosiasiya etməmiş birləşmələr (KCl , NaCl , CaCl_2) halında olur. İon rabitəli birləşmələr başqa birləşmələrdən bir sıra xassələrinə görə fərqlənir. Onlar polyar həlledicilərdə yaxşı həll olur, ionlara dissosiasiya edir, yüksək ərimə və qaynama temperaturuna malik olan kristallar əmələ gətirir, sulu məhlulda və

ərinmiş halda elektrik cərəyanını keçirir, kimyəvi reaksiyalara aşan daxil olurlar.

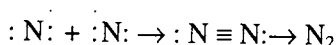
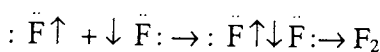
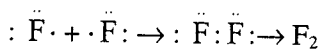
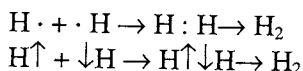
Kimyəvi rabitənin öyrənilməsində Kosselin nəzəriyyəsinin böyük rol oynamasına baxmayaraq, hazırda onun tətbiqi məhduddur. Müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi rabitənin davamlı olması üçün 8 elektronlu konfigurasiya heç də zəruri deyil. Həqiqətən də, reaksiya nəticəsində əmələ gələn bir çox ionlar məlumdur ki, onların xarici elektron təbəqəsindəki elektronların sayı 8 və ya 8-dən az, 18 və ya 18-dən azdır. Məsələn, ikivalentli manqan və sink ionlarının elektron konfigurasiyası uyğun olaraq belədir: 2) 8) 13) ; 2) 8) 18). Bu ionlar nəinki birləşmədə, hətta məhlulda belə davamlı olur. Belə ionları d- elementlər əmələ gətirir.

3.3. Kovalent rabitə

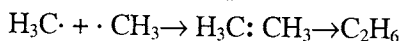
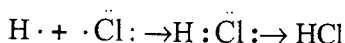
Ümumi elektron cütü vasitəsilə əmələ gələn kimyəvi rabitəyə kovalent rabitə deyilir («kovalent» – ümumiləşmiş deməkdir. «ko» sözlüüyü burada «birlikdə iştirak» mənasında işlədilir). H_2 , N_2 , Cl_2 , H_2O , CH_4 və s. molekulların mövcud olmasını əsaslandırmaq üçün amerikan alimi C.Lyuis 1916-cı ildə nəzəriyyə irəli sürmüşdür. İon rabitəsində olduğu kimi, bu nəzəriyyənin əsasını təsirsiz qazların elektron konfigurasiyasının daha davamlı olması ehtimalı təşkil edir. Lakin Lyuisə görə, bu halda atomların belə quruluşa malik olması onların arasında əmələ gələn bir və ya bir neçə elektron cütü hesabına mümkün olur. Məsələn, hidrogen atomları bir- birinə yaxınlaşdıqda, onların arasınada ümumi elektron cütü əmələ gəlir ki, bu da hər iki nüvənin sahəsində hərəkət edir, yəni hər iki atoma eyni dərəcədə aid olur. Ancaq Lyus eyni yüklü hissəciklərin rabitə yarada bilməsini elmi cəhətdən izah edə bilməmişdir. Heytler və Londona görə elektron cütü onların spinləri bir-birinin əksinə olanda möhkəm kovalent rabitə yaradır.

Ümumi elektron cütünü rabitə yaradan atomların elektronları əmələ gətirir. Bu zaman valent elektronları antiparalel spinlərə ($\uparrow\downarrow$) malik olmalıdır. Yalnız bu şərt daxilində toqquşan iki atomun elektron buludları bir-birini örtərək nüvələrarası elektron sıxlığını artırır və onun vasitəsilə hər iki nüvə cəzb olunaraq davamlı molekul əmələ gətirir. *Əks spinli tək elektron orbitallarının qapanması hesabına atom nüvələri arasında elektron sıxlığının artması nəticəsində*

yaranan rabitəyə kovalent rabitə deyilir. Rabitənin əmələgəlmə sxemini sadələşdirmək üçün elektron orbitalları şərti olaraq element simvolu ətrafında tək və ya cüt nöqtələrlə, kovalent rabitəni isə qoşa nöqtə və ya xətlə göstərirlər:



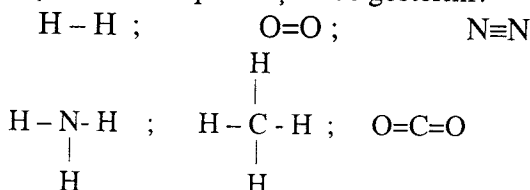
Kovalent rabitə müxtəlif element atomları və ya müxtəlif atom qrupları arasında da yaranır:



Kovalent rabitə iki müxtəlif mexanizm üzrə əmələ gəlir: 1. Əks spinli tək elektronların qoşalaşması ilə, 2. Donor-akseptor mexanizmi ilə.

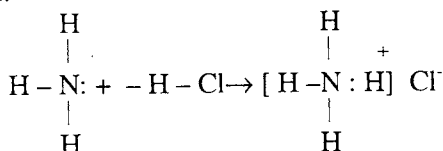
Birinci halda kovalent rabitə atomların əks spinli tək elektronlarının şərikləşdirilməsi ilə yaranır. Bu proses elektron buludlarının qapanması kimi təsəvvür olunur. Əmələ gələn rabitələrin sayı şərikli elektron cütlərinin, yaxud hər bir atoma məxsus tək elektronların sayına bərabərdir.

Rabitə yaradan hər elektron cütü bir valent xətti ilə ifadə olunur və molekulaların quruluş formulları qrafiki şəkildə göstərilir:



Kovalent rabitənin bir növü də koordinativ rabitədir. Kovalent rabitə antiparalel spinli iki elektron buludunun qapanması nəticəsində əmələ gəlidiyi kimi, donor -akseptor mexanizmi üzrə də yaranır. Sonuncu halda rabitə bir atomun istifadə olunmamış elektron cütü ilə digər atom və ya ionun boş orbitalı hesabına əmələ gəlir. Misal olaraq,

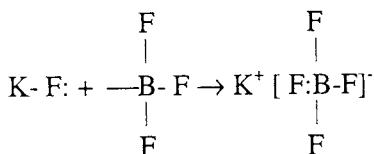
ammonyak və hidrogen-xlorid molekulları arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərdən keçirək:



Ammonyakın elektron quruluşuna görə azot atomunun istifadə olunmamış elektron cütü vardır. Hidrogen-xlorid molekulunda isə elektronunu itirmiş hidrogen ionu özünün s-orbitalını tamamlamağa, yəni aşağı energetik səviyyə tutmağa cəhd edir. Odur ki, H^+ ionu ammonyak molekuluna yaxınlaşaraq azotun istifadə olunmamış elektron cütünün ümumiləşməsində iştirak edir və beləliklə, ammonium ionu əmələ gəlir.

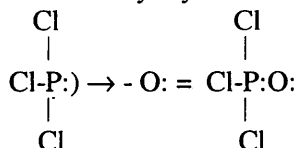
Koordinativ rabitə kovalent rabitənin bir növü olmaqla yanaşı əmələgəlmə mexanizminə görə ondan fərqlənir. Bu da onunla izah edilir ki, kovalent rabitənin yaranmasında bir elektron cütünün əmələ gəlməsi üçün hər atomdan bir valent elektronu iştirak edirsə, koordinativ rabitədə elektron cütü əvvəl bir atoma aid olur, sonra isə ümumiləşir. Ammonium ionunda rabitənin dördü də eyni qiymətlidir. Rabitələrin eyni qiymətli olması ilə əlaqədar olaraq hidrogen ionunun yükü artıq təkcə, onun özünə deyil, bütünlükdə ammonium ionuna aid olur. Buna yükün delokallaşması, yəni bütün atomlar arasında bərabər paylanması deyilir.

Bir atomun istifadə olunmamış elektron cütü ilə digər atomun boş orbitalı arasında yaranan rabitəyə koordinativ rabitə deyilir. Elektron cütünü ümumi istifadəyə verən atom və ya ion donor, bundan istifadə edən atom və ya ion isə akseptor adlanır. Odur ki, koordinativ rabitəyə donor-akseptor rabitə də deyilir. Aşağıdakı misalda flüorid ionunun elektron cütü bor ionunun boş orbitalı hesabına ümumiləşir:



Tərkibində azot, fosfor, oksigen və ya kükürd olan molekullar, adətən, donor olur. Akseptor isə atom, molekul və ya müsbət ion ola

bilər. Məsələn, oksigen atomunun xarici təbəqəsində 6 elektron olduğundan o, akseptor rolunu oynaya bilər:

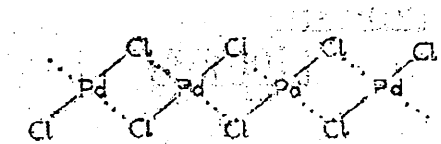


Beləliklə, kovalent rabitənin əmələ gəlməsində tək və qoşalaşmış elektronlar, eləcə də cüt elektronu olan və boş orbitallar iştirak edə bilər. Odur ki, bəzi hallarda valent anlayışı ilə yanaşı kovalentlik anlayışından da istifadə edirlər. Kovalentlik dedikdə, atomun rabitədə iştirak edən bütün orbitallarının sayı nəzərdə tutulur. Məsələn, ammoniyakda azot 3 valentli, ammonium ionunda isə 4 kovalentlidir.

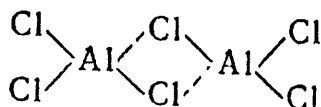
Koordinativ rabitənin yaranması elektronun donor tərəfindən istifadəyə verilməsi, akseptorun isə onu qəbul etməsi ilə nəticələnir. Bu halı birləşmənin formulunda donordan akseptora doğru istiqamətlənmiş oxla da göstəririlər:



İstifadə olunmamış elektron cütünün hesabına eyni molekullar birləşərək polimerləşə bilər. Məsələn, xlor atomunda bir qoşalaşmamış elektron olduğundan birvalentli kovalent rabitə əmələ gətirə bilər. Bununla yanaşı, o özünün istifadə olunmamış p-elektronları hesabına da rabitə yarada bilər ki, bu da molekulun polimerləşməsinə səbəb olur. Misal olaraq $(\text{PdCl}_2)_n$ polimerini göstərmək olar:



Alüminium-xlorid misalında isə dimer əmələ gəlir:

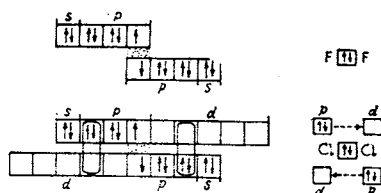


Donor-akseptor rabitəsi donor atomun valentliyini bir vahid artırır, oksidləşmə dərəcəsini isə dəyişmir. Məsələn, NH_3 -də azotun

valenti 3, oksidləşmə dərəcəsi -3 , NH_4^+ -də isə uyğun olaraq 4 və -3 -dür.

Donor-akseptor mexanizmi ilə əmələ gələn kovalent rabitənin xüsusi bir halı dativ rabitədir. Bu rabitə eyni element atomları arasında əlavə rabitə kimi yaranır. Dativ rabitə əmələ gələn zaman atom həm donor, həm də akseptor ola bilər.

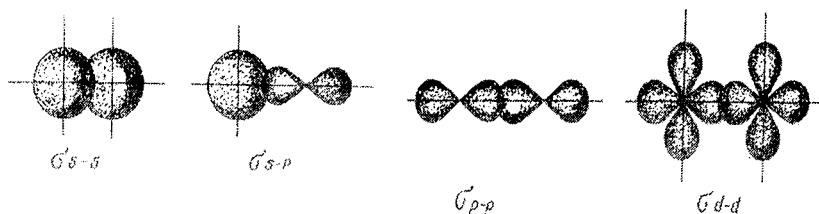
Halogenləri müqayisə etdikdə onların fiziki və kimyəvi xassələrinin F-At sırasında qanunauyğun şəkildə dəyişdiyi müşahidə edilir. Bununla belə, xlorun elektrona hərisliyi, termiki dissosiasiya və rabitə enerjisi flüora nisbətən böyükdür. Bu isə xlor molekulunun daha yüksək davamlılığa malik olmasından irəli gəlir. Molekulun davamlılığı onunla izah edilir ki, onun əmələ gəlməsi zamanı kovalent rabitə ilə yanaşı, d-orbitallarının hesabına başqa rabitə də əmələ gəlir ki, buna da dativ rabitə deyilir. Flüor atomunda d-orbital olmadığından onun molekulunda yalnız kovalent rabitə mövcuddur. Sxemdə kovalent rabitə düzbucaqla, mümkün olan dativ rabitələr isə nöqtələrlə göstərilmişdir:



3.4. σ (siqma) -, π (pi)- və δ (delta) – rabitələr

Kimyəvi rabitə orbitallarının bir-birini qapaması (örtməsi) hesabına əmələ gəlir. Belə qapanma zamanı atomların nüvələri arasındakı hissədə elektron buludunun sıxlığı artır. Atom orbitallarının bir-birini örtməsi qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələrini birləşdirən düz xəttə görə simmetriyasından asılı olaraq iki elektronlu kimyəvi rabitələr σ - və π - rabitələrə bölünür. Eyni və ya müxtəlif orbitalların bir-birini qapaması atom nüvələrini birləşdirən düz xətt boyunca olduqda əmələ gələn rabitə σ - rabitə adlanır. σ -Rabitə ayrılıqda iki s(s-s),

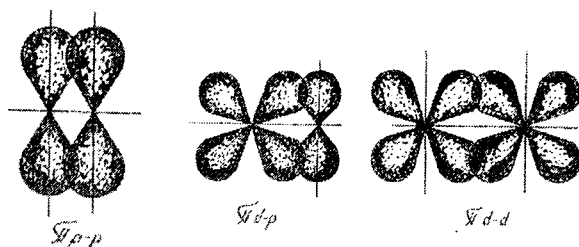
iki p (p-p), iki d (d-d), bir s və bir p (s-p) və bütün hibrid orbitalların (sp , sp^2 , sp^3) bir-birini örtməsi hesabına yarana bilər (şəkil 3.2):



Şəkil 3.2. Atom orbitallarının qapanması və σ - rabitənin əmələ gəlməsi

Xətti quruluşa malik olan bütün molekullar, eləcə də metanda C-H, ammonyakda N-H və suda O-H σ - rabitə hesabına yaranır. Qeyd etmək lazımdır ki, qarşılıqlı təsirdə olan iki atom öz aralarında yalnız bir σ - rabitə əmələ gətirə bilər.

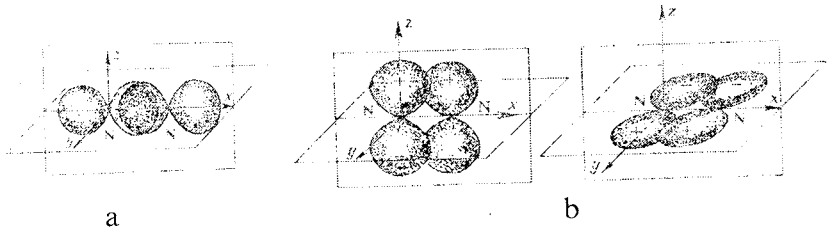
Atom orbitallarının atomun nüvələrini birləşdirən düz xəttə perpendikulyar olmaqla hər iki tərəfdə bir-birini qapaması baş verərsə, əmələ gələn rabitə π - rabitə adlanır. Bu rabitə iki p (p-p) orbitalları, p və d (p-d) orbitalları və iki d (d-d) orbitalları arasında əmələ gəlir (şəkil 3.3). Buna uyğun olaraq həmin rabitə π_{p-p} , π_{p-d} və π_{d-d} simvolları ilə işarə olunur.



Şəkil 3.3. Atom orbitallarının qapanması və π - rabitənin əmələ gəlməsi

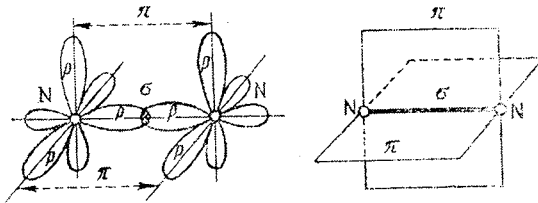
Rabitənin əmələgəlmə mexanizmini azot molekulunda izah edək. Məlumdur ki, azotun hər atomunda üç qoşalaşmamış p-elektronu (p_x -, p_y -, p_z -) yerləşir. Odur ki, molekul əmələ gəldikdə üç elektron cütü hesabına atomlar arasındakı üçqat rabitə yaranır. Prosesi daha aydın

təsəvvür etmək üçün 3.4-cü şəkildə elektron buludlarının qapanması verilmişdir.



Şəkil 3.4. Azot molekulunda p-elektron buludunun qapanması sxemi. a - σ -rabitə; b - π -rabitə

Şəkildən görüldüyü kimi, molekuldakı rabitənin biri σ , ikisi π rabitədir. Rabitənin əmələgəlmə sxemi birlikdə 3.5-ci şəkildə verilmişdir. Beləliklə, azot molekulunda əmələ gələn üçqat rabitə eyni qiymətli deyildir. Bu da onların qırılması üçün sərf edilən enerjinin müxtəlif olması ilə sübut olunur.

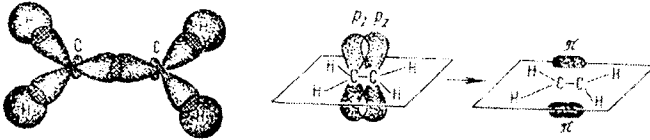


Şəkil 3.5. Azot molekulunda σ - və π - rabitələr

Doymamış karbohidrogenlərdən etilen molekulunda ikiqat rabitə karbonun sp^2 - hibridləşməsi hesabına əmələ gəlmişdir. Məlumdur ki, karbon atomu həyəcanlandıqda qoşalaşmamış elektronların sayı 4-ə çatır: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Bunlardan hibridləşmədə yalnız $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ orbitalları iştirak etdikdə sp^2 hibridləşmə əmələ gəlir. Hər iki karbon atomunun sp^2 hibrid orbitalları üfüqi müstəvi üzərində yerləşərək öz aralarında 120° bucaq təşkil edir (şəkil 3.6).

Beləliklə, hər karbon atomunun sp^2 - hibrid orbitalları üç σ - rabitə əmələ gətirir ki, bunlardan biri C-C, ikisi isə C-H atomları arasında

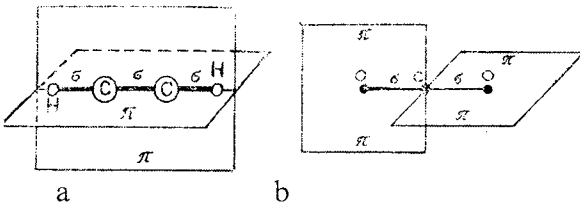
yarandır. Karbon atomlarının p_x - orbitalı hibridləşmədə iştirak etmir və onlar, şəkildən görüldüyü kimi σ -rabitə yerləşən müstəvinin üst və alt hissəsində ikiqat qapanmaqla π - rabitə əmələ gətirir. Bu rabitənin əmələ gəldiyi müstəvi σ - rabitənin yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar olur.



Şəkil 3.6. Etilen molekulunun əmələgəlmə sxemi

π - Rabitə yarandıqda orbitalların qapanması σ - rabitəyə nisbətən zəif olur və buna görə də π - rabitə az davamlıdır. İkiqat rabitənin ($C=C$) enerjisi (598 kC/mol) birqat rabitə ($C-C$) enerjisinin iki misli qədər götürülmüş qiymətindən azdır ($356+356=712$ kC/mol).

Asetilen molekulu (C_2H_2) sp - hibridləşmə hesabına əmələ gəlir ki, bu da bir s və bir p - orbitalının hibridləşməsindən alınır. Bu halda hibridləşmədə p -orbitallarının ikisi (p_y, p_z) iştirak etmir. Beləliklə, asetilen molekulunda iki karbon atomu sp hibridləşmiş vəziyyətdə öz aralarında rabitə əmələ gətirir. p_x -Orbitalları hesabına yaranmış sp hibrid orbitalları $C-H$ atomları arasında daha iki σ - rabitə əmələ gətirir. Nəticədə atomların dördü də (iki C və iki H) bir xətt üzərində yerləşir ki, bu da molekulda xətti quruluş verir (şəkil 3.7a). Hibridləşmədə iştirak etməyən hər karbon atomunun p_y, p_z - orbitalları 2 π -rabitə əmələ gətirir və onların yerləşdiyi müstəvilər bir-birinə perpendikulyar vəziyyətdə olur.



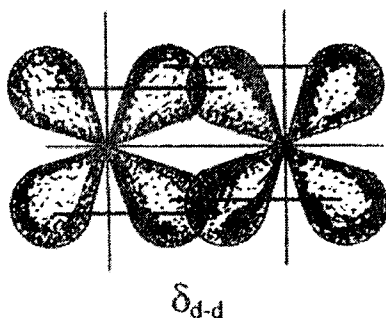
Şəkil 3.7. Asetilen (a) və karbon 4-oksid(b) molekulunda σ - və π -rabitələrin əmələ gəlmə sxemi

Beləliklə, etilen molekulunda beş σ - və bir π - rabitə olduğu halda, asetilendə üç σ - və iki π - rabitə vardır. Qeyd etmək lazımdır ki, karbon atomları arasında əmələ gələn rabitələrin sayı artdıqca onların uzunluğu kiçilir. Birqat, ikiqat və üçqat rabitələrin uzunluğu uyğun olaraq 0,154 nm, 0,134 nm və 0,120 nm-dir.

Kimyəvi reaksiyalarda π -rabitə daha asan qırılır. Məsələn, etilendə σ -rabitənin qırılması üçün 356 kC/mol, π -rabitənin qırılmasına isə 251 kC/mol enerji sərf edilir. İkinci π -rabitə (asetilendə) daha zəifdir və onun qırılması üçün 221,7 kC/mol enerji tələb olunur.

Karbon-dioksidi molekulunda da sp-hibridləşməsi mövcuddur. Bu halda karbon atomunun iki sp-orbitalı ilə oksigen atomları arasında iki σ -rabitə yaranır. Karbonun hibridləşməmiş iki p-orbitalı isə oksigen atomlarının iki p-orbitalı ilə (hər atomdan bir p-orbitalı) π -rabitələr əmələ gətirir və onların yerləşdiyi müstəvilər arasındakı bucaq 90° təşkil edir (şəkil 3.7 b). Şəkildən görüldüyü kimi CO₂ molekulu xətti quruluşa malikdir.

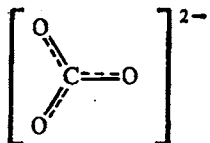
d- Elektron buludu s- və p- elektron buludlarına nisbətən forma etibarilə mürəkkəb olduğu üçün σ və π rabitələrlə yanaşı, δ (delta) rabitə də əmələ gətirir. İki d-orbitalının bir ləçəyinin qapanması nəticəsində σ -rabitə, iki ləçəyinin qapanması zamanı π -rabitə, bütün ləçəklərinin qapanması zamanı isə δ -rabitə əmələ gəlir. Sonuncu halda elektron buludları bir-birinə paralel müstəvilər üzərində yerləşir (şəkil 3.8):



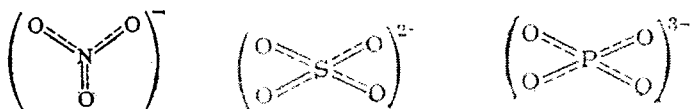
Şəkil 3.8. δ -Rabitənin əmələ gəlmə sxemi

3.5. Lokallaşmış və delokallaşmış rabitələr

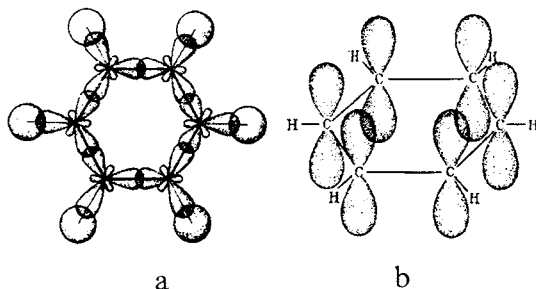
Kovalent rabitə yaranan zaman elektron cütü iki atoma və bəzən bir neçə atoma aid olur.¹ Valent rabitələr nəzəriyyəsinə əsasən, kovalent rabitə iki atom nüvəsi arasında elektron cütü hesabına yarandığından rabitə yalnız həmin nüvələrə məxsus olur və deməli, rabitə lokallaşmış, yəni məhdud sahədə sabitləşmiş xarakter daşıyır. Bir sıra birləşmələrdə rabitəni əmələ gətirən elektronlar iki atoma yox, daha çox atoma aid olur ki, bu da rabitənin delokallaşması adlanır. Simmetrik quruluşlu molekullarda (SF_6 , C_6H_6) və ionlarda (NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) bu hal daha çox müşahidə olunur. Delokallaşma dedikdə, rabitəni əmələ gətirən elektronların ikidən çox atom arasında bərabər paylanması başa düşülür. Belə halda rabitə çoxmərkəzli olur və molekul formulu bir neçə quruluşda ifadə edilir. Delokallaşma prosesini karbonat ionu misalında nəzərdən keçirək. Onun əmələ gəlməsində bir karbon və üç oksigen atomu iştirak edir. Oksigen atomunda iki valent elektronu yerləşdiyindən, ionun əmələ gəlməsi üçün altı elektron sərf edilməlidir. Bunlardan ikisi metalın (məsələn, Na_2CO_3 birləşməsində) elektronları ilə qoşalaşır, üçü isə üç sp^2 –hibrid orbitalı elektronları ilə uç σ -rabitə (C-O) əmələ gətirir. Altıncı elektron karbon atomunun hibridləşmədə iştirak etməyən elektronu (p_z) ilə π -rabitə əmələ gətirir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, C-O rabitələri öz aralarında enerji və rabitənin uzunluğu cəhətdən fərqlənməlidir. Təcrübə göstərir ki, rabitənin üçü də eyni qiymətlidir və onun uzunluğu 0,129 nm-dir. Deyilənlər onu göstərir ki, π -rabitə delokallaşmışdır və onu əmələ gətirən elektron buludu oksigen atomlarının üçünə də eyni dərəcədə aiddir, yəni bütün karbonat ionunda bərabər paylanmışdır (delokallaşmış π -rabitə qırıq xətlərlə göstərilir):



π -Rabitənin delokallaşması məhlulda karbonat ionun davamlı olmasına səbəb olur. Bu rabitənin delokallaşması NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} və s. anionlarda da müşahidə edilir:



Benzolda ikiqat rabitənin olması və bütün C-C rabitələrinin eyni qiymətli olması da π -rabitənin delokallaşması ilə əlaqədardır. Benzol halqasında karbon atomlarının hamısı sp^2 –hibrid vəziyyətindədir və onların hər biri üç qonşu atomla (ikisi karbon, biri isə hidrogen atomu ilə) σ -rabitə əmələ gətirir. Karbon atomlarının hibridləşmədə iştirak etməyən dördüncü valent elektron buludu benzol halqasının yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar olmaqla π -rabitə əmələ gətirir (şəkil 3.9).



Şəkil 3.9. Benzol molekulunda σ -rabitənin (a) və p_z elektronlarının vəziyyəti (b)

Onun elektron buludunun sıxlığı bütün karbon atomları arasında bərabər paylanır və buna görə də benzol halqasındakı C-C rabitələrin hamısı eyni qiymətlidir. Benzolda üç elektron cütü bütün karbon atomlarına eyni dərəcədə aid olduğu üçün onların əmələ gətirdiyi rabitə altı mərkəzlidir.

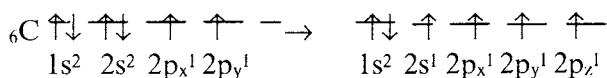
3.6. Atom orbitallarının hibridləşməsi

Elementin kimyəvi rabitə əmələ gətirmə qabiliyyətinə valentlik deyilir. Valentlik qoşalaşmamış elektronların sayı ilə müəyyən edilir. Lakin bəzi elementlərin (Be, Mg, Zn və s.) normal vəziyyətdə valent elektronları qoşalaşmış halda olur. Bundan başqa, bir sıra elementlərin (B, Al, C və s.) atomlarında olan tək elektronların sayı onların baş

valentinin ədədi qiymətindən az olur. Belə hallarda elementin göstərdiyi maksimum valentliyi, atomun həyəcanlanması nəticəsində mümkün olur. Buradan belə nəticə çıxır ki, kimyəvi rəbitənin əmələ gəlməsində eyni atomun müxtəlif orbitalları da iştirak edə bilər. Məsələn, berillium atomu həyəcanlandıqda onun iki s-orbitalında yerləşən elektronlardan biri 2p-orbitalına keçir və beləliklə, atomun xarici elektron təbəqəsində iki qoşalaşmamış valent elektronu əmələ gəlir ($1s^2 2s^1 2p^1$).

Atomun s- və p-elektronları enerji ehtiyatına görə fərqli olduğundan belə nəticəyə gəlmək olar ki, berilliumun halogenli birləşmələrində, məsələn, berillium-xloriddə (Cl-Be-Cl) Be-Cl rəbitələri eyni qiymətli olmamalıdır. Çünki bu rəbitənin biri berilliumun 2s-elektronu ilə xlorun 3p-elektronu arasında, digəri isə berilliumun 2p və xlorun başqa atomunun 3p-elektronu arasında əmələ gəlmişdir. Həm də s-orbitalına nisbətən p-orbitalları nüvədən daha çox uzanmış vəziyyətdə olduğundan onların qapanması başqa orbitallara nisbətən güclü olur. Deməli, s-p rəbitəsinə nisbətən, p-p rəbitəsi daha möhkəm olmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, Be-Cl rəbitələrinin hər ikisi eyni qiymətlidir və onlar 180° bucaq altında yerləşir.

Karbon atomu həyəcanlandıqda onun 2 s-orbitalında yerləşən elektronlarından biri 2p-orbitala keçir və beləliklə, qoşalaşmamış elektronların sayı dördə çatır.

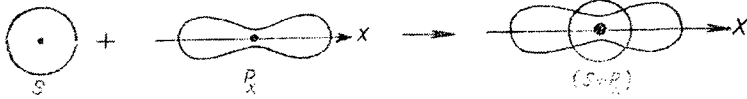


Göründüyü kimi, karbon atomunun həyəcanlanmış halında əmələ gələn qoşalaşmamış elektronların biri s-, üçü isə p- orbitalda yerləşir. Lakin valent elektronların müxtəlif orbitallara aid olmasına baxmayaraq, karbonun CH_4 , CCl_4 və s. birləşmələrindəki rəbitələrin hamısı eyni qiymətlidir.

Nəzərdən keçirilən faktları izah etmək üçün Polinq elmə «hibridləşmə» anlayışını daxil etmişdir. Polinqə görə, kimyəvi rəbitənin əmələ gəlməsində eyni orbitalın elektronları ilə yanaşı, hibridləşmiş (qarışıq) orbitalların elektronları da iştirak edir. Həm də hibridləşmiş orbitalların enerjisi eyni olmalı, yaxud az fərqlənməlidir. Məsələn, 1s-orbitalı ilə 2p-orbitalının hibridləşməsi ona görə mümkün deyil ki, onlar baş kvant ədədinin müxtəlif qiymətlərinə ($n=1$ və $n=2$) uyğun

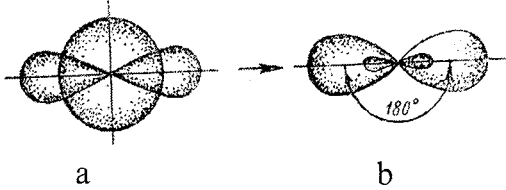
səviyyələrdə yerləşir və buna görə də enerji ehtiyatına görə kəskin fərqlənir.

Müxtəlif növ orbitalların kombinasiyasından eyni enerjili və eyni formalı yeni orbitalların əmələ gəlməsi prosesinə hibridləşmə deyilir. Hibridləşmə nəticəsində orbitalların enerjisi və forması qarşılıqlı surətdə dəyişir və nəticədə eyni formalı yeni orbitallar əmələ gəlir. Məsələn, s- ilə p- orbitalı hibridləşdikdə, onlar sadəcə olaraq qarışmayıb, hər iki orbitalın formasından fərqli formaya çevrilir (şəkil 3.10):



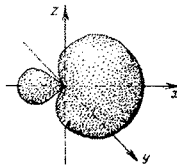
Şəkil 3.10. s + p – Orbitalın əmələ gəlməsi

Qeyd etmək lazımdır ki, hibridləşmədə iştirak edən orbitalların sayı, hibridləşmiş orbitalların sayına bərabər olur. Məsələn, bir s- və bir p- orbitaldan iki sp-hibridləşmiş orbital əmələ gəlir (şəkil 3.11).



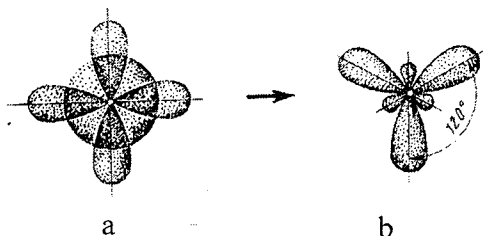
Şəkil 3.11 . sp – Hibridləşmə: a- s+p – orbitalı , b- iki sp- orbitalı

Belə hibridləşmə əsasında əmələ gələn molekullara misal olaraq ikivalentli metalların halogenli birləşmələrini göstərmək olar. Hibridləşmiş orbitallar nüvəyə nəzərən simmetriya təşkil etmir. Məsələn, hibridləşmiş sp-orbitalı nüvənin bir tərəfindən daha çox uzanmış vəziyyətdə olur (şəkil 3.12):



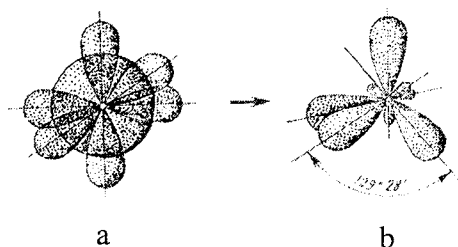
Şəkil 3.12. Bir sp-hibrid orbitalın forması

Bir s- və iki p-orbitalından üç hibridləşmiş sp^2 orbital əmələ gəlir. sp^2 -Orbitallar eyni müstəvi üzərində yerləşir və aralarındakı bucaq 120° təşkil edir (şəkil 3.13). sp^2 -Hibridləşmə BCl_3 , BF_3 və s. molekularda əmələ gəlir.



Şəkil 3.13. sp^2 - Hibridləşmə: a- $(s+p+p)$ –orbitalları, b- üç sp^2 - orbitalı

sp^3 -Tipli hibridləşmə əsasən karbon birləşmələri üçün xarakterikdir ki, bu da bir s- və üç p- orbitallarının hibridləşməsindən əmələ gəlir (şəkil 3.14). sp^3 –Orbitalları öz aralarında $109^\circ 28'$ bucaq təşkil edir. Karbonun birləşmələrindən CCl_4 , doymuş karbohidrogenlər, eləcə də $[BF_4]^-$ ionu və başqaları sp^3 hibridləşmə nəticəsində əmələ gəlir. Məsələn, karbonun dörd sp^3 -hibridləşmiş orbitalları ilə dörd hidrogen atomunun s-orbitalının qapanması nəticəsində davamlı CH_4 molekulu alınır. Etanın H_3C-CH_3 molekulundakı yeddi σ -rabitənin biri $sp^3 - sp^3$ (C-C), altısı isə $sp^3 - s$ (C-H) ibarətdir.



Şəkil 3.14. sp^3 -Hibridləşmə: a- $(s+p+p+p)$ –orbitalları, b- dörd sp^3 - orbitalı

Hibridləşmə prosesində s- və p-orbitallarından başqa, d-orbitalları da iştirak edir. Məsələn, PCl_5 molekulunda (piramidal forma) sp^3d –

hibridləşmə, SF_6 molekulunda (oktaedr forma) isə sp^3d^2 hibridləşmə müşahidə edilir.

Atom orbitallarının hibridləşməsi üçün enerji sərf edilməlidir. Odur ki, izolə edilmiş atomda əmələ gələn hibrid orbitallar (məsələn, karbon atomunda sp^3 -hibridləşmiş orbitallar) davamlı olmur və buna görə də onlar ilk vəziyyətə yəni «təmiz» (hibridləşməmiş) orbitallara çevrilməyə cəhd edir. Qeyd etmək lazımdır ki, s-elektronları hesabına əmələ gələn rabitə davamsız olur, bu da onunla izah edilir ki, s-orbitalları sferik formalı olduğundan, onların qapanması güclü olmur. Bu cəhətdən hidrogen molekulı müstəsnaqlıq təşkil edir. Hidrogen atomunun radiusu kiçik olduğundan onun orbitalı yüksək elektron sıxlığına malik olur. Kimyəvi rabitə hibridləşmiş orbitalların iştirakı ilə əmələ gəldikdə, onun «təmiz» orbitallardan əmələ gəlməsinə nisbətən, daha çox enerji ayrılır və buna görə də molekul davamlı olur.

3.7. Kovalent rabitənin doymuşluğu və istiqamətliliyi. Sadə molekulların quruluşu

Rabitənin doymuşluğu atomların yalnız müəyyən sayda kovalent rabitə əmələ gətirməsi xassəsidir. Kovalent rabitənin doymuşluğu onunla izah edilir ki, hər bir atom özünün qoşalaşmamış elektronlarının sayı qədər rabitə əmələ gətirə bilər. Məsələn, normal halda azotun üç valent elektronu olduğundan onun hidrogenlə əmələ gətirdiyi davamlı birləşmə NH , NH_2 və ya NH_4 deyil, NH_3 olmalıdır. Eləcə də, məsələn, hidrogen molekuluna üçüncü atomun birləşməsi ona görə mümkün deyil ki, onun elektronunun spini molekulda yerləşən elektronlardan birinin spini ilə paralel olmalı və beləliklə, onlar bir-birini dəf etməlidir. Odur ki, hər bir maddənin molekulı müəyyən tərkibə malikdir. İstiqamətlilik kovalent rabitənin əsas xarakter xüsusiyyətlərindən biridir. Öz istiqamətliliyi ilə fərqlənən rabitə elektron buludlarının effektiv qapanması və beləliklə, qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələri arasında yüksək elektron sıxlığının mövcudluğu şəraitində əmələ gəldiyi üçün daha möhkəm olur. Hibrid elektronların əmələ gətirdiyi rabitələrdə istiqamətlilik özünü daha qabarıq şəkildə göstərir. Ona görə ki, orbitalların elektron buludları yalnız nüvədən olan bir istiqamətdə müəyyən koordinat oxu boyu daha güclü surətdə dartılmış vəziyyətdə olur.

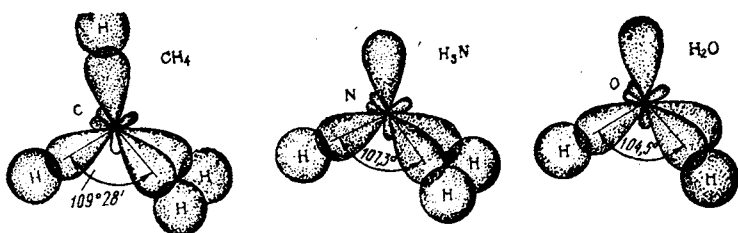
Atom orbitallarının forması və fəzadakı vəziyyəti müxtəlif olduğu üçün onların maksimum qapanması müəyyən istiqamət üzrə mümkündür. Kovalent rabitənin bu xüsusiyyəti molekulun fəza quruluşunu təsvir etməyə imkan verir. Məsələn olaraq, hidrogen və hidrogen-xlorid molekullarını müqayisə edək. Hidrogenin molekulu iki s-orbitalının qapanması hesabına əmələ gəlir. Atomun s-orbitalı sferik şəkildə olduğu üçün onun istiqaməti olmur. Odur ki, s-orbitalı başqa atom orbitalları ilə istənilən istiqamətdə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Hidrogen-xlorid molekulundakı rabitə hidrogenin s-orbitalı ilə xlorun p-orbitalının qapanması nəticəsində əmələ gəlmişdir. Bu halda sp-orbitallarının qapanan hissəsi ən yüksək elektron sıxlığına uyğun gələn istiqamətdə yerləşir.

İki atomdan ibarət olan molekullar həmişə xətti quruluşlu olur (şəkil 3.16a). Belə molekullar s-s, s-p yaxud p-p orbitalların hesabına əmələ gəlir. Bu tip molekullara misal olaraq halogenləri, bəsit qazları, HCl, HBr, BeCl₂ və s. kimi birləşmələri göstərmək olar. Molekullar xətti forma ilə yanaşı bucaq, piramida, tetraedr və başqa formalı olur. Bucaq formasını VI A qrup elementləri əmələ gətirir. Məsələn olaraq H₂O və H₂S molekullarını nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, oksigen atomunda iki qoşalaşmamış p- elektronu vardır. Onların buludları xy-koordinat oxları istiqamətində yerləşərək öz aralarında 90°-li bucaq əmələ gətirir. Lakin su molekulundakı O-H rabitələri polyar olduğu üçün hidrogen atomları müsbət yüklənir və eyni yüklü ionlar bir-birini dəf edir. Bu isə valent bucağının 104,5°-yə qədər artmasına səbəb olur. Buna valent bucağının genişlənməsi effekti deyilir.

Kimyəvi rabitə əmələ gətirən atomların nüvəsindən xəyali keçirilmiş xətlər arasındakı bucağa valent bucağı deyilir.

Kükürdün elektromənfililiyi (2,5) oksigeninkinə (3,5) nisbətən kiçikdir. Odur ki, H₂S molekulunda S-H rabitəsinin polyarlığı da O-H rabitəsindən xeyli azdır. Bununla əlaqədar olaraq S-H rabitələri arasındakı bucaq düzbucağa yaxındır. Onun qiyməti H₂S-də 92°, H₂Se-də isə 91°-dir. Azot və onun analoqları AB₃ tipli molekullar (NH₃, PH₃, AsH₃ və s.) əmələ gətirir. Bu tip molekullarda, məsələn ammonyakda , N-H rabitələri x,y,z oxları istiqamətində yerləşərək piramida təşkil edir. Ammonyakda valent bucağı 107,3° təşkil edir. Ammokdan PH₃, AsH₃ və SbH₃ birləşmələrinə keçdikcə onların rabitələrarası bucaqları uyğun olaraq 93,3° ; 91,8° və 91,3° olmaqla tədricən düz bucağa yaxınlaşır.

Bir s - və üç p-orbitalın əmələ gətirdəyi dörd hibrid orbitalı (sp^3) simmetrik olaraq tetraedrin dörd təpəsinə istiqamətlənmiş şəkildə yerləşir. Tetraedr formalı molekulara misal olaraq CH_4 , CF_4 , CCl_4 birləşmələrini və NH_4^+ , BH_4^- ionlarını göstərmək olar. Məsələn, metanda karbonun dörd sp^3 hibrid orbitalı hidrogen atomları ilə dörd C-H rabitəsi əmələ gətirir. Hidrogen atomları tetraedrin təpələrində yerləşir. Rabitələr arasındakı valent bucağı isə $109,28'$ təşkil edir. Metan, ammoniyak və suyun molekul forması 3.15-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 3.15. CH_4 , NH_3 və H_2O molekullarında orbitaların qapanması

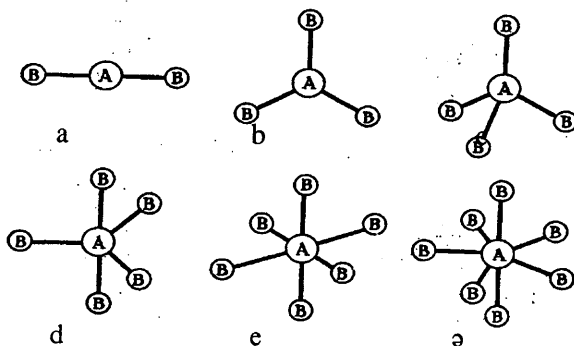
Azot atomunda dörd sp^3 -hibrid orbitalına düşən beş elektrondan ikisi istifadə olunmamışdır və bu elektron cütü tetraedrin təpəsinə doğru istiqamətlənmiş dörd sp^3 orbitalından birində yerləşir. Oksigenin atomunda isə dörd sp^3 -hibrid orbitalında yerləşən altı elektrondan yalnız ikisi valent elektronudur. Qalan iki elektron cütü sp^3 -hibrid orbitalının ikisini tutur.

Beləliklə, $CH_4-NH_3-H_2O$ sırasında valent bucağı getdikcə kiçilir. Bu hal hibridləşmə nəzəriyyəsinə görə onunla izah edilir ki, C - N - O sırasında iki s- və iki p- orbitalı arasında enerji fərqi getdikcə artır. Odur ki, 2 p- orbitalı ilə hibridləşmədə 2s- orbitalarının rolu azalır və bu da valent bucağının tədricən azalmasına səbəb olur.

Mərkəzi atomda istifadə olunmamış elektron cütlərinin sayı artdıqca molekulun fəza konfigurasiyası dəyişir (şəkil 3.16).

CH_4 molekulu mərkəzində karbon atomu yerləşən düzgün tetraedr formasındadır. Ammoniyak molekulunda tetraedrin təpələrindən birində istifadə olunmamış elektron cütü yerləşdiyindən triqanol piramida formasına malikdir. Su molekulunda isə tetraedrin

iki təpəsində elektron cütü yerləşmişdir, molekulun özü isə bucaq formalıdır. Müxtəlif hibridləşməyə malik bir sıra birləşmələrin quruluşu 3.1-ci cədvəldə verilmişdir.



Şəkil 3.16. Bəzi molekulların fəza quruluşu: a – xətti, b- üçbucaq, c-tetraedr, d-triqonal –bipiramida, e –oktaedr, ə- pentaqonal-bipiramida

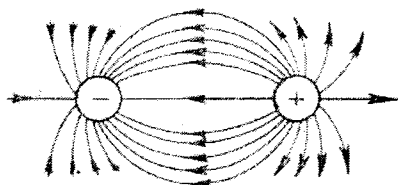
Cədvəl 3.1

Bəzi birləşmələrin fəza quruluşu

Birləşmələr	Hibridləşmiş elektron cütlərinin sayı	Hibridləşmənin növü	Molekulun quruluşu	Valent bucağı
CO ₂ ; BeCl ₂ ;	2	sp	xətti	180°
BF ₃	3	sp ²	üçbucaq	120°
NH ₃	3	sp ³	triqonal piramida	107°31'
CH ₄ ; SiH ₄	4	sp ³	tetraedr	109°28'
XeF ₄	4	sp ³ d	tetraqonal bipiramida	90°
PCl ₅	5	sp ³ d	triqonal bipiramida	90°
SF ₆	6	sp ³ d ²	oktaedr	90°

Kovalent rabitədən fərqli olaraq ion rabitəsinin istiqaməti olmur. Bu da onunla izah edilir ki, ionları yüklü şar kimi təsəvvür etmək olar.

Əks işarəli iki ion qarşılıqlı təsirdə olduqda onların yaratdığı elektrik sahəsinin qüvvələri tam kompensasiya olunmur və onlar başqa istiqamət üzrə də ion cəzb edə bilər (şəkil 3.17.).



Şəkil 3.17. Əks işarəli iki ionun elektrik sahəsi qüvvələrinin paylanması

İon rabitəli birləşmələr sərbəst molekulardan ibarət olmur və adi şəraitdə ion tipli kristal qəfəsinə malik olan bərk maddələrdir. Odur ki, kristalları bütünlükdə külli miqdarda ionlardan təşkil olunmuş nəhəng molekul kimi təsəvvür etmək olar.

3.8. Kovalent rabitənin növləri

Elementlərin qarşılıqlı kimyəvi təsiri zamanı əmələ gələn elektron cütünün atomlar arasındakı fəza vəziyyətindən asılı olaraq kovalent rabitə polyar və qeyri-polyar olur. Elektron cütü molekulu əmələ gətirən hər iki atoma eyni dərəcədə aid olduqda, yəni müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri üst-üstə düşdükdə rabitə qeyri-polyar olur. Belə molekulara H_2 , N_2 , O_2 və başqalarını göstərmək olar.

Kovalent rabitə o zaman polyar olur ki, molekulu əmələ gətirən atomların elektromənfililiyi müxtəlif olsun. Bu halda elektron cütü elektromənfililiyi böyük olan atom tərəfindən daha çox cəzb edilir. Məsələn, hidrogen və xlor atomlarının elektromənfilikləri uyğun olaraq 2,1 eV və 3,0 eV-dur. Onlar birləşdikdə elektron cütü bir qədər xlorə tərəf cəzb edilir.

Molekulda elektron cütünün yerdəyişməsi polyarlaşma adlanır. Nəticədə molekulda müsbət və mənfi qütblər əmələ gəlir. Tərkibində polyar rabitə olan maddələrə polyar molekul deyilir. Polyar kovalent rabitəli birləşmələrə misal olaraq HBr , H_2O , NH_3 , H_2S və s. göstərmək olar.

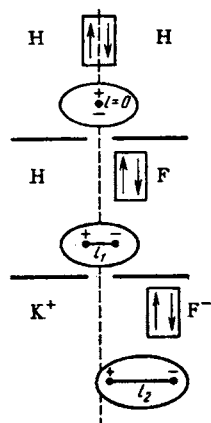
Elektron cütü bir atomdan başqasına keçdikdə ion rabitəsi yaranır. Qələvi metalların halogenlərlə əmələ gətirdikləri duzlar, müxtəlif

oksidlər, sulfidlər ion rabitəli birləşmələrdir. Deyilənləri aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar (şəkil 3.18).

Polyar molekullara dipol molekullar və ya dipollar (dipol iki qütblü deməkdir) deyilir. Maddələrin polyarlıq dərəcəsi dipol momenti (μ) ilə xarakterizə olunur və aşağıdakı düsturla hesablanır.

$$\mu = e \cdot l$$

burada: l – dipolun uzunluğu, e isə elektronun yüküdür. Dipol momentinin vahidi Hollandiya alimi P. Debayın şərəfinə Debay adlanır və D ilə işarə olunur. Elektronun yükü kulonla, dipolun uzunluğu isə metrle ölçülür. Odur ki, dipol momentinin vahidi kulonmetrdir (Kl·m).



Şəkil 3.18. Dipolun əmələgəlmə sxemi

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ el.st.vah.} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$$

$$\text{buradan } 1 \cdot 10^{-10} \text{ el.st.vah.} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{4,8} = 0,33 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$$

Dipolun uzunluğu təxminən 10^{-10} m olduğundan $1e^-$ hasilı üçün aşağıdakı qiyməti alırıq:

$$10^{-10} \text{ m} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ el.st.vah.} = 10^{-10} \text{ m} \cdot 0,33 \cdot 10^{-19} \text{ Kl} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$$

$$0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m} = 1 \text{ D}$$

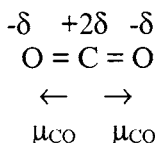
Bəzi molekulların dipol momenti 3.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.2

Bəzi molekulların dipol momenti

Molekul	$\mu \cdot 10^{-29}$ Kl·m	Molekul	$\mu \cdot 10^{-29}$ Kl·m	Molekul	$\mu \cdot 10^{-29}$ Kl·m
H ₂	0	HBr	0,26	SO ₂	0,53
N ₂	0	HI	0,13	NH ₃	0,49
CO	0,03	CO ₂	0	PH ₃	0,18
NO	0,02	H ₂ O	0,61	SO ₃	0
HF	0,64	H ₂ S	0,34	BF ₃	0
HCl	0,35	NO ₂	0,09	CH ₄	0

Dipol momenti vektorial kəmiyyətdir. Vektorun istiqaməti dipolun müsbət qütbündən mənfi qütbünə doğru yönəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, molekulun polyarlığı ilə rabitənin polyarlığı anlayışları yalnız ikiatomlu molekulalar üçün eyni mənə daşıyır. Çoxatomlu molekularda isə dipol momenti molekulda olan polyar rabitələrin sayı və istiqaməti ilə müəyyən edilir. Bu halda dipol momenti molekulda olan ayrı-ayrı polyar rabitələrin dipol momentlərinin cəminə bərabərdir. Alınan nəticələr isə molekulun quruluşundan asılı olaraq dəyişir. Məsələn, CO_2 molekulu karbon atomunun sp -hibridləşməsi hesabına xətti quruluşludur. Odur ki, molekuldakı hər bir $\text{C}=\text{O}$ rabitənin polyar ($\mu=2,7 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$) olmasına baxmayaraq, hər iki vektorun bir-birini kompensasiya etməsi nəticəsində CO_2 molekulu bütünlüklə qeyri-polyardır:



Bildiyimiz kimi, su molekulunda $\text{O}-\text{H}$ rabitələri öz aralarında $104,5^\circ$ bucaq təşkil edir. Bu halda iki $\text{O}-\text{H}$ rabitəsinin dipol momentinin vektorial cəmi paraleloqramın diaqonalı ilə ifadə olunur (vektorların toplanması paraleloqram qaydası üzrə aparılır).

Molekulun dipol momentini təyin etmək üçün istifadə olunan üsullardan biri müxtəlif temperaturda maddənin dielektrik sabitinin (ϵ) ölçülməsinə əsaslanır. Bunun üçün maddə qaz halında, yaxud polyar həlledicidə hazırlanmış məhlul şəklində kondensatorun lövhələri arasında yerləşdirilir. Bu zaman kondensatorun tutumu ϵ dəfə artır. Əgər kondensatorun vakuumdakı tutumunu C_0 , maddə ilə birlikdə tutumunu isə C ilə işarə etsək, $\epsilon = \frac{C}{C_0}$ olar.

Kondensatorun tutumunun artması ona əsaslanır ki, enerjinin müəyyən hissəsi molekulaların deformasiyası nəticəsində onların polyarlaşmasına və sahədə nizamlı istiqamətlənməsinə sərf olunur. Deformasiya polyarlaşması molekulun polyar və ya qeyri-polyar olmasından asılı olmayaraq müşahidə edilir.

Elektrik sahəsinin təsiri ilə molekulda dipol momenti əmələ gəlir. Çox güclü olmayan sahələr üçün əmələ gələn (induksiya olunan) dipol momenti μ_{ind} elektrik sahəsinin intensivliyinə (E) mütənəsib olur:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E$$

burada : α - deformasiya polyarlaşmasıdır.

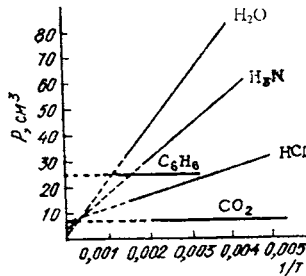
Molekulun polyarlaşması nə qədər yüksək olarsa, elektron sıxlığının nüvəyə nəzərən yerdəyişməsi də o qədər böyük olar. Əmələ gələn dipolun hesabına molekulun istiqamətlənməsi temperaturdan asılı olmur. Əgər istilik hərəkəti nəticəsində molekulun istiqaməti dəyişərsə, həmin istiqamətdə yeni dipol yaranır.

Kondensatorun tutumunun artmasına təsir edən ikinci effekt sabit dipol momentinə (μ) malik olan polyar molekullarda özünü göstərir. Xarici elektrik sahəsi dipolun qütblərini kondensatorun müsbət və mənfi köynəklərinə doğru istiqamətləndirir. Bu effekt istiqamətləndirmə polyarlaşması P_i adlanır. Beləliklə, maddənin ümumi polyarlaşması P , istiqamətləndirmə P_i və deformasiya P_d polyarlaşmalarının cəminə bərabərdir:

$$P = P_i + P_d$$

Deformasiya polyarlaşması öz növbəsində atomar və elektron polyarlaşmasından (P_a və P_c) ibarətdir.

Xarici sahənin təsiri altında atomların bir-birinə nəzərən nizamlı düzülməsinə atomar, elektronun nüvəyə nəzərən polyarlaşmasına isə elektron polyarlaşması deyilir. Polyarlaşma temperaturdan asılı kəmiyyətdir. 3.19- cu şəkildə bəzi molekullar üçün P -nin $1/T$ -dən asılılığı göstərilir.



Şəkil 3.19. Molekulun polyarlığının temperaturdan asılılığı

Dipol momentini düz xətlərin meyl bucaqlarının tangensinə görə hesablayırlar. Şəkildən aydın olur ki, benzolun və karbon-dioksidin polyarlaşması temperaturdan asılı deyildir. Odur ki, C_6H_6 və CO_2

qeyri-polyar molekulardır. Əksinə, H_2O , NH_3 və HCl molekulları üçün P temperaturdan asılı olur və buna görə də bu birləşmələr polyar molekulardır.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} > \mu_{\text{NH}_3} > \mu_{\text{HCl}}$$

Dipol momentinin tədqiqi molekulda elektron sıxlığının paylanması, molekulun fəza quruluşu və polyarlığı haqqında fikir söyləməyə imkan verir.

İon rabitəsinə maksimum polyarlığa malik olan kimyəvi rabitə kimi baxmaq olar. Odur ki, belə molekularda atomların effektiv yükü vahidə yaxın olur. Əksinə, qeyri-polyar kovalent rabitənin effektiv yükü sıfıra bərabərdir. Kimyəvi birləşmələrin əksəriyyəti isə polyar rabitəli molekulardan ibarətdir. Başqa sözlə desək, onlar qeyri-polyar və ion rabitəli birləşmələr arasında orta mövqə tutur.

Qeyd etmək olar ki, polyar kovalent rabitə müəyyən dərəcədə ion xarakterlidir. Rabitənin ion xarakterinə malik olduğu hissəsinə ionluq dərəcəsi deyilir və molekulunu təşkil edən atomların effektiv yükü ilə xarakterizə olunur. Məsələn, HCl və LiF molekulunun ionluq dərəcəsi uyğun olaraq 0,17 və 0,9-dur. Odur ki, bu birləşmələrdəki kimyəvi rabitə həm kovalent, həm də ion xarakterlidir. Məsələn, hidrogen-xloridin dipol momenti $0,34 \cdot 10^{-29}$ Kl m (cədvəl 3.2), molekuldakı nüvələrarası məsafə isə 0,127 nm təşkil edir. Əgər elektronun tamamilə xlor atomuna keçdiyini qəbul etsək, hidrogen və xlor atomlarının yükü uyğun olaraq +1 və -1, molekulunun dipol momenti isə $2,03 \cdot 10^{-29}$ Kl m olar:

$$1,27 \cdot 10^{-10} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ Kl.m}$$

Burada hər iki ionun effektiv yükünün 0,17 olduğunu hesablamaq olar ki, bu da elektronun yükünün 0,17 qədərini təşkil edir:

$$0,34 \cdot 10^{-29} : 2,03 \cdot 10^{-29} = 0,17$$

Beləliklə, HCl molekulunda rabitənin 17%-i ion, 83%-i isə kovalent rabitədən ibarətdir.

Rabitəni əmələ gətirən atomların elektromənfiliyi arasındakı fərq çox olduqca ionluq dərəcəsi artır. Molekulda yaranan ion, polyar və ya qeyri-polyar rabitə təbiət etibarı ilə eynidir. Rabitənin əmələgəlmə mexanizmi arasındakı fərq isə yalnız miqdarı xarakter daşıyır.

Molekulda kimyəvi rabitənin mahiyyətini daha ətraflı təsvir etmək üçün hazırda iki kvant mexaniki metoddan istifadə olunur. Bunlar valent rabitələri (VR) metodu və molekulyar orbitallar (MO) metodudur.

3. 9. Valent rabitələr metodu

İon rabitəsinin əmələgəlmə mexanizminin izahı molekulun elektrostatik modelinə əsaslandığı halda, kovalent rabitənin yaranmasına kvant mexanikası cəhətindən yanaşılmalıdır.

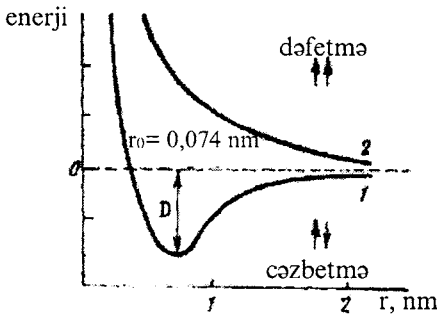
Məlumdur ki, qarşılıqlı təsirdə olan atomlar sistemin potensial enerjisinin yalnız azaldığı hallarda davamlı molekul əmələ gətirir. Bu enerji miqdarının təyini Şredingerin dalğa tənliyinin müvafiq həlli əsasında mümkündür. Lakin tənliyin dəqiq həlli yalnız tək elektronlu sistem üçün məlum olduğundan, istər molekul, istərsə də çoxelektronlu atomların kvantmexaniki təsviri üçün tənliyin təxmini hesablamalarından istifadə olunur. Belə bir hesablama ilk dəfə 1927-ci ildə ingilis alimləri V. Heytler və F.London tərəfindən hidrogen molekuluna tətbiq edilmişdir. Şredinger tənliyi əsasında onlar rabitənin uzunluğunu (molekulda iki nüvə mərkəzi arasındakı məsafəni) və onun enerjisini hesablamışlar. Başqa sözlə desək, iki hidrogen atomundan ibarət olan sistemin potensial enerjisinin nüvələr arasındakı məsafədən asılılığını müəyyən etmişlər.

Heytler və London hidrogen molekuluna əvvəlcə bir-birindən çox uzaq məsafədə yerləşən hidrogen atomlarından ibarət bir sistem kimi yanaşmışlar. Aydın ki, belə şəraitdə hər elektron yalnız aid olduğu atomun nüvəsi ilə təsirdə olmalıdır. Atomlar yaxınlaşdıqda onlardan birinin nüvəsi ilə digər atomun elektronu arasında cazibə qüvvəsi, nüvələr və eləcə də elektronlar arasında isə dəfətmə qüvvəsi təsir göstərəcəkdir. Molekulun davamlı vəziyyəti cəzətmə və dəfətmə qüvvələrinin tarazlaşdığı məsafədə yaranmalıdır ki, bu da rabitənin müəyyən uzunluğuna (r_0) və rabitə enerjisinin minimum qiymətinə uyğun gəlməlidir (şəkil 3.20). Atomları bir-birindən uzaq məsafədə (r) yerləşən ikiatomlu sistemin potensial enerjisi (E_0) sıfıra bərabərdir.

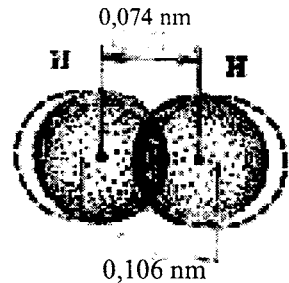
Heytler və London kvantmexaniki hesablamalar əsasında müəyyən etmişlər ki, paralel spinli elektronu olan atomlar qarşılıqlı təsirdə olduqda (şəkil 3.20, əyri 2) onların yaxınlaşması üçün enerji sərf etmək lazım gəlir və sistemin enerjisi artır. Belə proses enerji cəhətdən əlverişli

olmadığı üçün rabitə yaranmır. Spinlərin antiparalel vəziyyətində (şəkil 3.20, əyri 1) atomlar yaxınlaşan zaman sistemin enerjisi azalaraq minimuma çatır ki, bu da əmələ gələn molekulda atomlararası məsafənin $r_0 = 0,074$ nm qiymətinə uyğun gəlir.

Potensial enerjinin dəyişməsi elektron buludunun dəyişməsinə səbəb olur. Atomlar müəyyən məsafəyə qədər yaxınlaşdıqda onların elektron buludları qapanır. Əmələ gələn molekulun elektron buludu nüvələrin mərkəzi arasında yerləşir və yüksək sıxlığa malik olur. Odur ki, hidrogen molekulunda nüvələrarası məsafə iki atom radiusunun cəmindən az olur (şəkil 3.21). Beləliklə, Heytler və London müəyyən etmişlər ki, hidrogen molekulunda kimyəvi rabitə spinləri antiparalel olan elektron cütü hesabına yaranır ki, bu da hər iki atoma eyni dərəcədə aid olur.



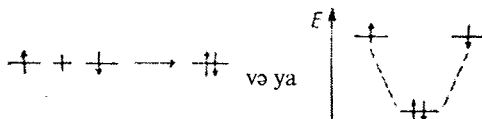
Şəkil 3.20. İki hidrogen atomundan ibarət sistemin potensial enerjisinin nüvələr arasındakı məsafədən asılılığı



Şəkil 3.21. Hidrogen molekulunu əmələ gəldikdə elektron buludlarının qapanması

Amerika alimləri Sleyter və Polinq 1930-cu illərdə hidrogen molekulunun əmələgəlmə mexanizminin kvantmexaniki təsvirini çoxelektronlu molekulalara da tətbiq etmiş və bu metod valent rabitələr metodu (VRM) adlandırılmışdır. Bu metoda əsasən, hidrogen atomları arasında yaranan kovalent rabitə belə izah olunur. Sərbəst hidrogen atomunun nüvəsi 1s elektronunun əmələ gətirdəyi sferik və simmetrik elektron buludu ilə əhatə olunmuşdur. Atomlar müəyyən məsafəyə qədər yaxınlaşdıqda onların elektron buludları qapanır. Nəticədə nüvələrin mərkəzi arasında yüksək sıxlığa malik iki elektronlu molekul

buludu əmələ gəlir. Mənfi yükün sıxlığının artması nüvələr ilə molekulun elektron buludu arasındakı cazibə qüvvəsinin artmasına səbəb olur ki, bu da sistemin enerjisinin azalması ilə nəticələnir. Hidrogen atomlarının maksimum yaxınlaşması nəticəsində nüvələrarası məsafə 0,106 nm olduğu halda, elektron buludları qapandıqdan sonra bu məsafə kiçilərək 0,074 nm-ə bərabər olur. Bu halda hidrogenin hər atomu heliumun elektron konfigurasiyasına (s^2) malik olur.



Sağdakı sxem göstərir ki, molekulun enerji səviyyəsi atomun enerji səviyyələrinə nisbətən aşağıdır və buna görə də hidrogen molekul halında daha davamlıdır. Beləliklə, valent rabitələri metodunda Lyuisin elektron cütü hesabına rabitənin yaranması haqqındakı təsəvvürləri öz mahiyyətini saxlamışdır. VRM-in əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Molekulda hər atom cütü bir və ya bir neçə əks spinli elektron cütü hesabına birlikdə qala bilər. Buradan belə nəticə çıxır ki, kovalent rabitə yalnız iki atom arasında lokallaşır. Yəni rabitə ikielektronlu və ikimərkəzlidir.

2. Kimyəvi rabitə o zaman möhkəm olur ki, elektron buludları maksimum qapanmış olsun. Bu halda iki nüvə arasındakı elektron buludunun sıxlığı yüksək olur və sistemin enerjisi azalır.

3. Elektron buludlarının maksimum qapanması nüvələri birləşdirən düz xətt üzrə baş verir.

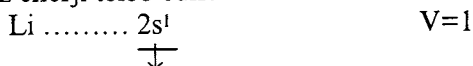
3.10. Valentlik

Valentlik anlayışı elmə 1853-cü ildə ingilis alimi E.Frankland tərəfindən daxil edilmişdir. Sadə halda valentlik bir element atomunun digər elementin müəyyən sayda atomlarını birləşdirmə və ya əvəz edə bilmə xassəsini xarakterizə edir. Valentlik haqqındakı təsəvvürlər A.Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin irəli sürülməsində və D.Mendeleyevin elementlərin dövri sisteminin tərtib edilməsində mühüm rol oynamışdır.

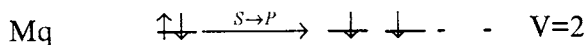
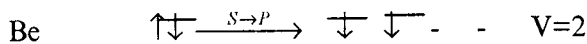
Atomun elektron quruluşunun öyrənilməsi nəticəsində valentlik anlayışı müəyyən qədər aydınlaşdırılmışdır. Belə ki, elementin valentliyi onun atomunda olan qoşalaşmamış elektronların sayı ilə müəyyən

edilir. Bu elektronlar s- və p- elementləri atomlarının xarici kvant təbəqəsində, d- elementlərində isə atomun iki sonuncu təbəqəsində yerləşir.

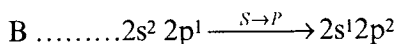
Normal vəziyyətdə helium atomunda tək elektron yoxdur və elektronların hər ikisi atomun 1s- orbitalında yerləşir. Elektronun bir təbəqədən başqasına keçməsi üçün yüksək enerji sərf edilməlidir. Məsələn, helium atomu üçün elektronun 1s- orbitalından 2s- orbitalına keçməsi üçün 1672 kC/mol enerji tələb olunur. Bu isə adi kimyəvi proseslərdə mümkün olmadığından helium kimyəvi birləşmə əmələ gətirmir. Litium atomunda bir qoşalaşmamış elektron yerləşir ($1s^2 2s^1$). Lakin atomun həyəcanlanması, yəni elektronun $1s^2 \rightarrow 2p$ keçidi yüksək enerji tələb etdiyi üçün litium birvalentlidir. Berillium və maqnezium atomlarında qoşalaşmamış elektron yoxdur. Buradan belə nəticə çıxır ki, normal vəziyyətdə onlar valentlik göstərməməlidir. Lakin baş kvant ədədinin eyni qiyməti hüdudunda elektronun bir orbitaldan başqa orbitala keçməsi az enerji tələb edir:



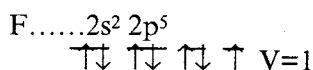
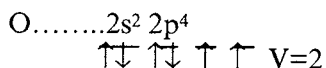
Həyəcanlanmış halda berillium və maqnezium atomlarında qoşalaşmamış elektron əmələ gəlir və buna görə də onlar iki valentli olur:



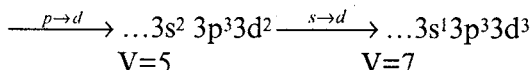
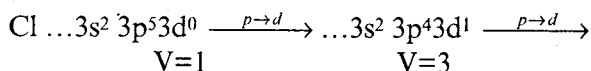
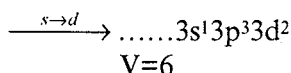
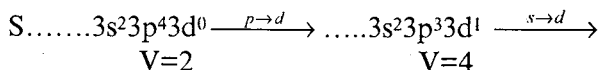
Borun atomunda bir qoşalaşmamış elektron yerləşir və buna görə də o, normal vəziyyətdə birvalentli, $s \rightarrow p$ keçidi nəticəsində üçvalentli olur:



Oksigen bütün birləşmələrində əsasən iki, flüor isə birvalentli olur. Ona görə ki, bu elementlərin valent elektronları d-yarım səviyyəsi olmayan ikinci kvant təbəqəsində yerləşdiyindən həyəcanlanmır:



Oksigenin analoqu kükürd fərqli olaraq 2, 4, 6 valentli, flüorun analoqu xlor isə 1,3,5,7 valentli olur. Buna səbəb onların valent elektronlarının yerləşdiyi üçüncü təbəqənin d-yarımşəviyyəsinin olmasıdır ki, bunun nəticəsində də onlar həyəcanlanırlar:



Beləliklə, valentlik elementin kimyəvi rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə deyilir. Onun ədədi qiyməti rabitələrin sayına bərabərdir.

3.11. Molekulyar orbitallar metodu

Valent rabitələr metoduna görə atomlar arasında rabitə spinləri antiparalel yerləşmiş elektron cütləri hesabına yaranır. Lakin belə bir fikrə əsaslanaraq bütün molekulların əmələgəlmə mexanizmini izah etmək olmur. Elə kimyəvi birləşmələr məlumdur ki, onların xassələrini izah etmək üçün valent elektronlarının iki atom arasında lokallaşması prinsipi tətbiq olunmur. Məsələn, dihidrogen və dihelium ionlarında (H_2^+ , He_2^+) rabitənin tək elektron hesabına əmələ gəlməsini VRM izah edə bilmir. Molekulda qoşalaşmamış elektronların mövcud olması da valent rabitələr metoduna ziddir. Valent elektronları qoşalaşmış olduqda molekul diamagnet xassəli olur və bu halda maqnit sahəsi tərəfindən dəf edilir. Oksigen molekulunu VRM-ə əsasən təsvir etdikdə belə bir nəticəyə gəlmək olur ki, molekulda rabitə ikiqat olmalıdır,

yəni molekul diamaqnit xassə daşımalıdır. Təcrübə göstərir ki, rabitənin enerjisinin qiymətinə görə oksigen molekulu, həqiqətən də, ikiqat rabitəlidir. Bununla belə oksigen maye halda paramaqnit xassəlidir, yəni maqnit sahəsi tərəfindən cəzb edilir. Bu isə tək elektronların hesabına mümkündür. Elektronların iki atom arasında lokallaşması fikri metalların və intermetallik birləşmələrin elektrikkeçiriciliyini də aydınlaşdırma bilmir. Valent elektronları metalın hər hansı iki atomu arasında rabitə əmələ gətirirsə, metalın elektrik keçirməsi mümkün deyil.

Bütün bu göstərilən faktları, ümumiyyətlə, kimyəvi rabitənin təbiətini və molekulun elektron quruluşunu izah etmək üçün yeni nəzəriyyə - molekulyar orbitallar metodu (MOM) yarandı. Kimyəvi rabitə zərrəcik- dalğa təbiətli elektronlar hesabına yarandığından yeni metod kvant mexanikasının müddəalarına əsaslanır. Atomun elektron quruluşu haqqındakı qanunauyğunluqlar daha mürəkkəb sistem olan molekulara da tətbiq olunur. Bu metodun yaradılmasında Amerika alimi R. Malligenin (1927-1929-cu illər) böyük xidmətləri olmuşdur. Metodun əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Molekulda kimyəvi rabitə onu təşkil edən bütün atomların valent elektronlarının ümumiləşməsi hesabına yaranır və bununla da molekulyar orbitallar əmələ gəlir . MOM molekulu vahid hissəcik kimi qəbul edir və bununla əlaqədar olaraq elektron atom orbitallarında deyil, çoxmərkəzli molekul orbitalında, yəni molekuldakı bütün nüvələrin sahəsində yerləşir (VRM-ə əsasən molekulda atomlara fərdi hissəciklər kimi baxılır, elektron cütü ilə yaranan rabitə isə ikimərkəzlidir).

2. Atomda hər elektrona atom orbitalı uyğun gəldiyi kimi, molekulda da hər elektrona molekulyar orbital uyğun gəlir. Atom orbitallarına uyğun olaraq molekulyar orbitallar da yunan hərfləri ilə işarə edilir:

AO s, p, d, f

MO σ , π , δ , φ

Atom orbitalı elektronun atomdakı, molekulyar orbital isə elektronun molekuldakı vəziyyətini xarakterizə edən dalğa funksiyasıdır.

3. Molekulyar orbitallar çoxmərkəzli olduğundan, onların formaları AO -ya nisbətən mürəkkəbdir. Lakin ən sadə yaxınlaşmada MO-ya atom orbitallarının xətti kombinasiyası (toplama və çıxma)

kimi baxmaq olar. Yəni təsəvvür etmək olar ki, molekulyar orbitallar atom orbitallarının toplanması və çıxılmasından əmələ gəlir. Odur ki, izahat zamanı, adətən, atom orbitallarının xətti kombinasiyası (AOXK) kimi təxmini üsuldan istifadə olunur. Bu halda N sayda AO-dan, N sayda MO alınır.

Atom orbitallarının molekulyar orbitallar əmələ gətirməsi üçün onların enerjisi yaxın olmalı, müəyyən dərəcədə qapanmalı və molekuldakı rabitə xəttinə nəzərən eyni simmetriya təşkil etməlidir.

Molekulların əmələgəlmə mümkünlüyü, molekulyar orbitalların dalğa funksiyasına əsasən müəyyənləşdirilir. Bu funksiyayı tapmaq üçün AOXK üsulundan istifadə edilir. A və B atomlarından əmələ gələn AB molekulunun dalğa funksiyası (ψ_{AB}) atom dalğa funksiyalarının (ψ_A və ψ_B) xətti kombinasiyası kimi ifadə olunur.

Bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan atomların dalğa funksiyalarının işarəsi eyni olduqda onlar toplanır. Bu o deməkdir ki, orbitallar qapandığında elektron dalğaları bir-birini gücləndirir, nüvələrarası fazada elektron sıxlığı artır və kimyəvi rabitə yaranır. Bununla da atom orbitallarından molekulyar orbitallar əmələ gəlir. Bu orbitalin dalğa funksiyası atom orbitallarının dalğa funksiyasının cəmi kimi ifadə olunur:

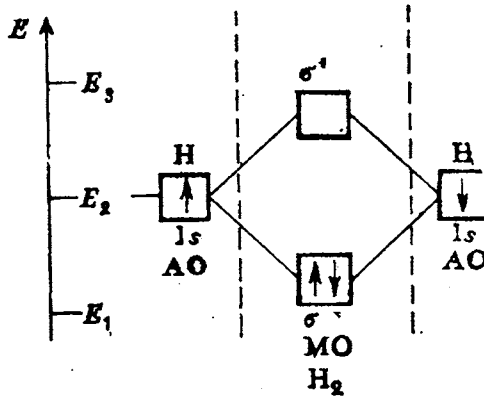
$$\psi_{AB} = c_1\psi_A + c_2\psi_B$$

burada: c_1 və c_2 molekulyar orbitalin əmələ gəlməsində atom orbitallarının iştirak etdiyi hissəsini göstərən əmsallardır.

Orbitalların toplanması elektronların spinləri antiparalel olduqda yerinə yetirilir. Spinlər paralel olduqda elektronlar bir-birini dəf edir. Bu isə elektron buludlarının çıxılmasına uyğun gəlir. Molekulda antiparalel spinli orbital olduğu kimi, paralel spinli orbital da olur. Odur ki, elektronun halını xarakterizə etmək üçün orbitalların çıxılma əməliyyatına uyğun gələn qarşılıqlı təsir də nəzərə alınmalıdır:

$$\psi_{AB} = c_3\psi_A - c_4\psi_B$$

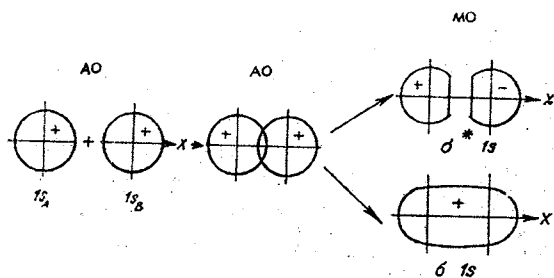
Eyni nüvəyə malik olan iki atomlu molekullarda atom orbitallarının iştirakı eyni olduğu üçün $c_1 = c_2$, $c_3 = c_4$ olur. Bu halda molekul qeyri-polyardır. Beləliklə, MOM-un üçüncü müddəasına əsasən iki eyni 1s- orbitaldan iki molekulyar orbital yaranır. Onlardan biri atom orbitallarının toplanmasına, digəri isə çıxılmasına uyğun gəlir (şəkil 3.22).



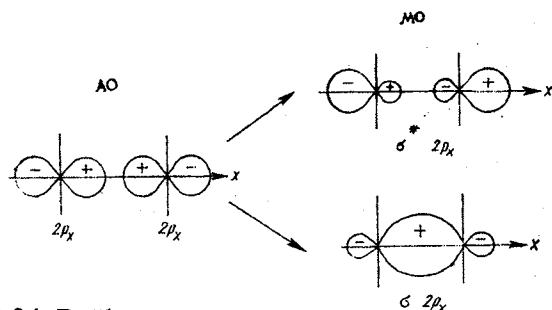
Şəkil 3.22. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

Enerjisi sərbəst atom orbitallarının enerjisindən az olan orbitala bağlayıcı (σ_b -1s) molekulyar orbital, enerjisi çox olan orbitala isə dağıdıcı (σ_d -1s) molekulyar orbital deyilir. Atomların qarşılıqlı təsiri zamanı spinləri antiparalel olduqda onlar bağlayıcı molekulyar orbitalda yerləşir, rabitə enerjinin ayrılması ilə yaranır. Spinlərin paralel olduğu halda isə Pauli prinsipinə görə onlar eyni molekulyar orbitalda qala bilmədiklərindən, biri bağlayıcı, digəri isə dağıdıcı orbitalda yerləşir. Odur ki, rabitə yaranmır. MOM-ə əsasən molekulun əmələ gəlməsi o zaman mümkündür ki, elektronların sayı bağlayıcı orbitalda daha çox olsun. Bağlayıcı və dağıdıcı orbitalların hər ikisində elektronların sayı eyni olduqda molekul əmələ gəlmir. İki atom orbitalının toplanması və çıxılması prosesi 3.23-cü şəkildə göstərilmişdir.

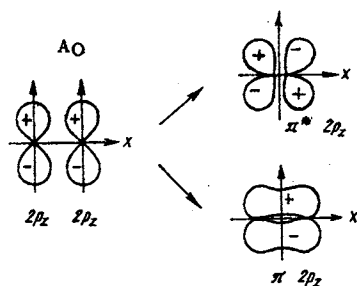
Atomun s-orbitallarının kombinasiyasından yalnız σ_s -molekulyar orbitallar əmələ gəldiyi halda (şəkil 3.23), π -orbitallarının kombinasiyasından σ - və π -orbitalları yaranır (şəkil 3.24, şəkil 3.25).



Şəkil 3.23. Bağlayıcı və dağıdıcı σ_s -molekulyar orbitalin əmələgəlmə sxemi



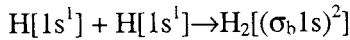
Şəkil 3.24. Bağlayıcı və dağıdıcı σ_x -molekulyar orbitalin əmələgəlmə sxemi



Şəkil 3.25. Bağlayıcı və dağıdıcı π -molekulyar orbitalin əmələgəlmə sxemi

3.12. Molekulların elektron quruluşu

Molekulyar orbitallar metoduna əsasən, molekulların əmələgəlmə mümkünlüyünü, yaxud qeyri-mümkünlüyünü izah etmək üçün onların elektron quruluşunu əks etdirən formullardan istifadə edilir. Molekulun elektron formulu molekulyar orbitalların və onları əmələ gətirən atom orbitalların simvollarını yazmaq və elektronların sayını göstərməklə tərtib edilir. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək. İki $1s$ -orbitalın bir-birini qapaması ilə rabitənin yaranması nəticəsində hidrogen molekulı yaranır. Bu proses aşağıdakı kimi ifadə olunur. Molekulyar orbitalda yerləşən elektronların sayı yuxarı indeksdə göstərilir:

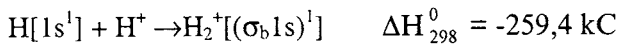


Molekulda atomlar arasındakı rabitələrin tərtibi (n) aşağıdakı düstura əsasən hesablanır:

$$n = \frac{N_b - N_d}{2}$$

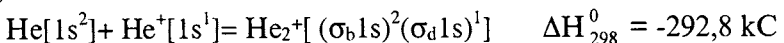
burada: N_b və N_d - bağlayıcı və dağıdıcı elektronların sayını göstərir. Məsələn, hidrogen molekulunda iki bağlayıcı elektron olduğundan $n=(2-0):2=1$ olur.

MOM-a görə H_2^+ ionundakı rabitənin xarakterini izah edək. Bu iondakı yeganə elektron enerji cəhətdən əlverişli olan σ_b $1s$ -orbitalda yerləşir. Prosesin tənliyi belə ifadə olunur:

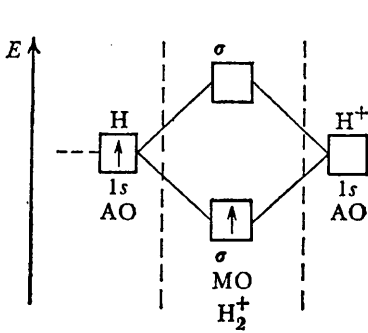


H_2^+ ionunda cəmi bir qoşalaşmamış elektron olduğundan, əmələ gələn rabitələrin sayı $1/2$ -ə bərabərdir. Deməli, H_2^+ paramaqnit xassəlidir (şəkil 3.26).

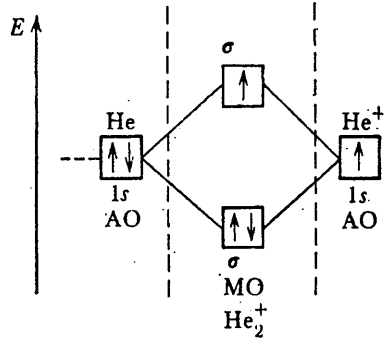
Təcrübədə dihelium ionu müşahidə edilmişdir. Belə ionun mövcud olması MOM-a əsasən izah edilir (şəkil 3.27). İonun əmələgəlmə tənliyi belə göstərilir:



Şəkillərdən görünür ki, He_2^+ ionunda olan rabitələrin sayı H_2^+ ionunda olduğu kimi $1/2$ -dir $[(2-1):2=1/2]$.



Şəkil 3.26. H_2^+ ionunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi



Şəkil 3.27. He_2^+ ionunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

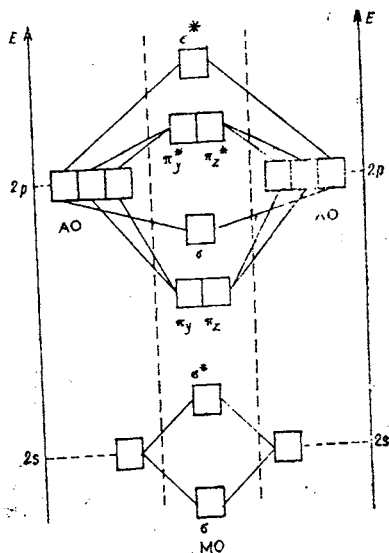
Xəyali helium molekulunda (He_2) dörd elektron yerləşir: $(\sigma_b 1s)^2(\sigma_a 1s)^2$. Rabitə bağlayıcı və rabitə dağıdıcı orbitalların hər ikisində eyni sayda (iki) elektron vardır. Odur ki, He_2 molekulı helium atomuna nisbətən daha davamsızdır. Qeyd etdik ki, hər iki orbitalda elektronların sayı eyni olduqda molekul əmələ gəlmir. Deməli, He_2 molekulunun mövcud olması mümkün deyil.

Dövr sistemin ikinci dövr elementlərinin eyni atomlarından əmələ gələn molekullarında molekulyar orbitallar $2s$ - və $2p$ - ($2p_x$ $2p_y$ $2p_z$) – orbitallarının qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir (şəkil 3.28).

Şəkildən görüldüyü kimi bir atomun $2s$ - orbitalı digər atomun $2p$ - orbitalı ilə birləşir. Aydınır ki, orbitalların enerjiləri yaxın olmalıdır (sxemdə $1s$ -orbitalları göstərilməmişdir). Hər iki atomun $2p$ - orbitalları qapandığda isə altı molekulyar orbital alınır:

$$\sigma_{x,b}, \sigma_{x,d}, \pi_{y,b}, \pi_{y,d}, \pi_{z,b}, \pi_{z,d}$$

Atomun s - və p_x -orbitallarından əmələ gələn molekulyar orbital σ ilə, p_y - və p_z - orbitallarından əmələ gələn molekulyar orbital isə π ilə işarə olunur.



Şəkil 2.28. İkinci dövr elementlərinin ikiatomlu molekullarının əmələ gəlməsinin energetik sxemi

MOM-a əsasən azot və oksigen molekulyar orbitallarının əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək. Azot molekulunda (şəkil 3.29) 14 elektron aşağıdakı kimi paylanmalıdır:

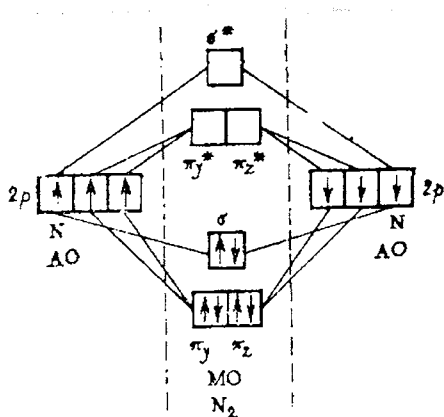
$$N[1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1] + N[1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1]$$

Birinci kvant səviyyəsindəki atom orbitalları rabitə yaratmadığından, onların molekulyar orbitallar əmələ gətirməsi nəzərə alınmır. Buna görə də K kvant səviyyəsinin konfigurasiyası dəyişməz saxlanılır və molekulun elektron formulunda K ilə işarə edilir:

$$N_2[KK(\sigma_b 2s)^2(\sigma_d 2s)^2(\pi_b 2p_x)^2(\pi_b 2p_y)^2(\pi_b 2p_z)^2] \\ +1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 = 3$$

Formulların altında verilən rəqəmlər molekulyar orbitallarda əmələ gələn valent rabitələrin sayını göstərir. Müsbət işarə ilə bağlayıcı orbital, mənfi işarə ilə dağıdıcı orbital ifadə olunur.

İki azot atomunun səkkiz orbitalında on valent elektronu vardır. Bunlar dörd bağlayıcı və bir dağıdıcı molekulyar orbital əmələ gətirir.



Şəkil 3.29. N₂ molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

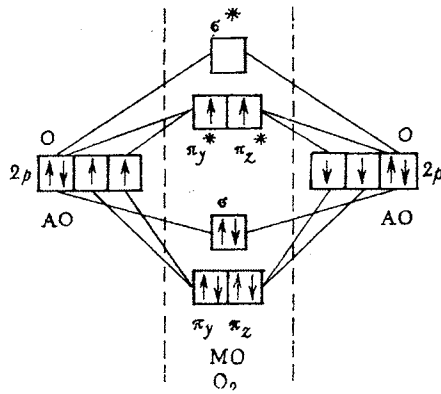
On valent elektronundan səkkizi bağlayıcı, ikisi dağıdıcı orbitalda paylanır. Rabitənin tərtibi $(8 - 2) : 2 = 3$ olur ki, bu da azotun valentliyinə uyğun gəlir. Beləliklə, molekulda qoşalaşmamış elektron yoxdur və o, diamagnitdir.

Oksigen molekulunda (şəkil 3.30) elektronların molekulyar orbitallar üzrə paylanması aşağıdakı kimidir:

$$\text{O}_2[\text{KK}(\sigma_b 2s)^2(\sigma_d 2s)^2(\pi_b 2p_x)^2(\pi_b 2p_y)^2(\pi_b 2p_z)^2(\pi_d 2p_y)^1(\pi_d 2p_z)^1]$$

+1 -1 +1 +1 +1 -1/2 -1/2 = 2

İki oksigen atomunun səkkiz orbitalında on iki valent elektronu vardır. Bu elektronların orbitalları dörd bağlayıcı və üç dağıdıcı molekulyar orbital əmələ gətirir. Azot molekulundan fərqli olaraq oksigen molekulunda iki elektron π_y və π_z molekulyar orbitallarında tək-tək yerləşir. Bu elektronlar oksigen molekulunda paramagnit xassəsi yaradır. Bu halda rabitənin tərtibi $(8-4):2=2$ olur ki, bu da oksigenin valentinə uyğun gəlir.



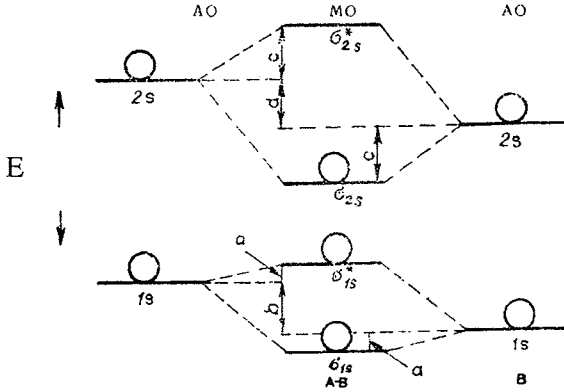
Şəkil 3.30. O_2 molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

Oksigen molekulundan O_2^+ ionunun əmələ gəlməsi üçün yüksək enerjiyə malik olan dağıdıcı orbitaldən ($\pi_d 2p$) bir elektron ayrılmalıdır. Rabitə dağıdıcı elektronların sayca azalması molekuldakı ikiqat rabitənin daha da möhkəmlənməsinə səbəb olur (bağlayıcı elektronların sayının (altı) rabitə dağıdıcı elektronların sayından (iki) fərqi bu halda dörd əvəzinə beşə bərabər olur). Nəticə etibarilə molekul daha da möhkəm olur. Buna görə də O_2^+ ionundakı rabitənin qırılması üçün oksigen molekuluna nisbətən daha çox enerji sərf etmək lazım gəlir (uyğun olaraq 642 kC/mol və 494 kC/mol). Eynilə F_2 molekulunun dissosiasiyası (155 kC/mol) F_2^+ ionuna (320 kC/mol) nisbətən asan əldə edilir (valent rabitələri metodu bu məsələni də izah edə bilmirdi).

Molekulyar orbitallar metoduna görə müxtəlif atomlardan əmələ gələn AB tipli molekulaların quruluşu da yaxşı izah edilir. Ümumi halda hər hansı AB molekulundakı molekulyar orbitalların enerji səviysi 3.31-ci şəkildə göstərilmişdir. Bu halda A və B atomları üçün istənilən sayda yüksək enerjili AO olduğu kimi, belə molekulda da eyni sayda yüksək enerjili MO əmələ gələ bilər. Lakin rabitəni xarakterizə edən aşağı enerjili MO-lardır. Əgər molekul müxtəlif element atomlarından ibarətdirsə, onların AO-nın enerjiləri müxtəlif olar (A və B atomlarının s-orbitallarına müxtəlif enerji uyğundur).

Elementin elektromənfiyyəti nə qədər çoxdursa, onun AO da o qədər aşağı enerji ilə xarakterizə olunur. İki elementin atom

orbitalalarının enerji fərqi (şəkil 3.31 b və d) rabitənin ionluq dərəcəsi olur.

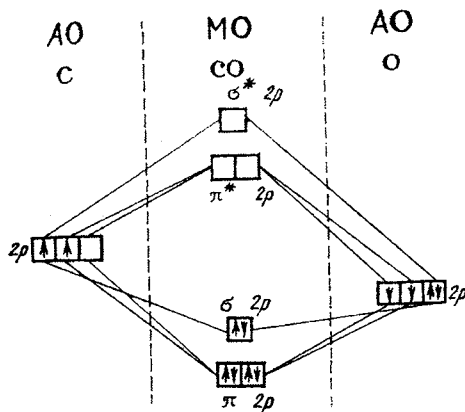


Şəkil 3.31. AB tipli molekulların molekulyar orbitalalarının enerji səviyyələrinin diaqramı

Kombinasiya nəticəsində MO verən iki AO –nun enerjisi arasındakı böyük fərq rabitənin daha çox ion xarakterli olduğunu göstərir. Belə ki, AB molekulunda bağlayıcı σ MO-nun enerjisi, B atomunun 1s AO-nun enerjisinə yaxındır. Əgər MO-nun əmələ gəlməsi üçün A və B atomlarının hərəsi bir elektron verirsə, bu yükün A atomundan B atomuna keçməsinə səbəb olur. a və c kəmiyyətlərinin qiyməti A və B atom orbitalalarının bir-birini örtmə dərəcəsindən asılı olub, rabitənin kovalentliyini xarakterizə edir. A və B arasında rabitə yarandıqda ayrılan enerjinin qiyməti atomlar tərəfindən molekula daxil edilən elektronların sayından və enerjisindən asılıdır. Məsələn, CO molekulunun əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək (şəkil 3.32).

Göstərilən misalda molekulyar orbitala oksigen atomunun dörd 2p- elektronu və karbon atomunun iki 2p-elektronu keçir. Bu atomların 2p- elektronlarının enerjisi eyni deyil. Oksigen atomunun nüvəsinin yükü karbonunkuna nisbətən böyükdür. Belə ki, 2p-elektronları oksigenin nüvəsi tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur. Odur ki, şəkildə karbonun 2p –elektronlarına nisbətən oksigen atomunun 2p-elektronlarına aşağı enerji səviyyəsi uyğundur.

Göründüyü kimi, rabitənin yaranmasında iştirak edən altı elektronun hamısı üç bağlayıcı molekulyar orbitalda yerləşmişdir.



Şəkil 3.32. CO molekulunun əmələ gəlməsinin energetik sxemi

Karbon-monoksidin molekulunda altı bağlayıcı elektronun olması və dağıdıcı orbitalda elektronun olmaması, azot molekulunda olduğu kimi, üçqat rabitənin varlığını göstərir. Bu hal CO və N₂ molekulalarının bəzi xassələri arasındakı oxşarlığı izah edir. Bunlardan molekulun dissosiasiya enerjisinin (N₂-945 kC/mol, CO-1076 kC/mol), molekuldakı nüvələrarası məsafənin (uyğun olaraq 0,110 nm və 0,113 nm), eləcə də ərimə (63 K və 68 K) və qaynama (77 K və 82 K) temperaturlarının yaxınlığını misal göstərmək olar. Göstərilən misallara əsasən qeyd etmək lazımdır ki, molekulun quruluş və xassələrini izah etmək üçün MOM-un imkanı VRM –ə nisbətən daha genişdir. Kimyəvi rabitənin xarakterizə edilməsində VR və MO kvant mexaniki metodlarını ümumiləşdirən cəhətlər aşağıdakılardır:

1. Hər iki metod təxminidir. Valent rabitələri metodunda elektronların qoşalaşması üçün yalnız bir sxem əsas götürülür. Məsələn, su molekulunda hidrogen atomlarının 1s-elektronu, oksigen atomunun 2p_{x,y}-elektronları ilə qoşalaşması nəzərdə tutulur. Hidrogenin atom orbitallarının özlərinin bir-biri ilə örtülməsi təsvir edilmir. Molekulyar orbitallar metodu isə elektronların hərəkətini molekulun ümumiləşmiş nüvəsi yanında təsvir edir. Başqa sözlə desək,

belə hesab edilir ki, atomun birelektronlu orbitalı molekul üçün də uyğun gələ bilər. Qeyd edək ki, bu faktorlar rabitə enerjisinin təyində yanlış nəticələrə səbəb olur.

2. Hər iki metod elektronların qoşalaşmasını əsas götürür və nüvələr arasında mənfi yükün sıxlığının artmasını göstərir.

3. Molekulyar orbitallar metodu bağlayıcı və dağıdıcı orbital və elektron anlayışlarını tətbiq edir. Bu anlayışların tətbiq edilməsi belə bir məsələni də izah edir ki, bəzi hallarda rabitədə iştirak edən elektronların sayının azalması (O_2 -yə nisbətən O_2^+ -də) rabitə enerjisinin artmasına səbəb olur.

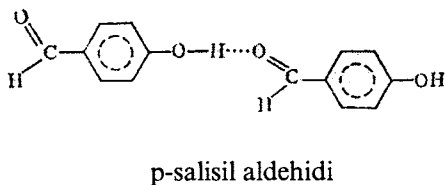
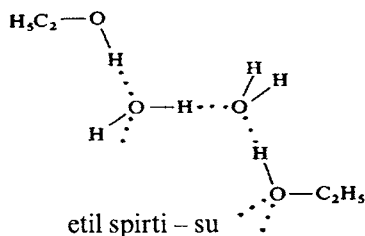
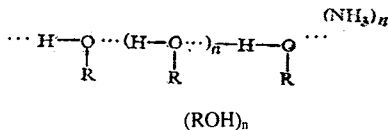
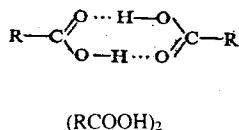
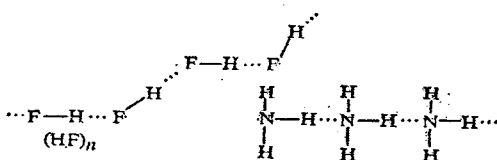
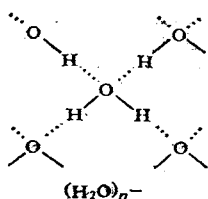
4. Valent rabitələri metodunda valentlik atomlar arasında əmələ gələn elektron cütlərinin sayı ilə müəyyən edilir. Məsələn, azotun ammoniyakda və ammonium ionundakı valentliyi uyğun olaraq 3 və 4-dür. Bundan başqa, valent rabitələri metoduna əsasən hər bir atom molekulun daxilində özünün fərdiliyini saxlayır. Kimyəvi rabitə isə qarşılıqlı təsirdə olan atomların yaxınlaşması nəticəsində yaranır. Molekulyar orbitallar metodunda isə valentlik (rabitələrin sayı) bağlayıcı və dağıdıcı elektronlar arasındakı fərqin yarısına bərabərdir. Məsələn, O_2 , O_2^- , O_2^+ və O_2^{+2} -də olan rabitələrin sayı uyğun olaraq 2; 1,5; 2,5 və 1-dir, yəni bəzi hallarda oksidləşmə dərəcəsi kəsrlə ifadə olunur. Həm də MOM-a görə molekul elə bir hissəcik kimi təsvir olunur ki, onun əmələ gəlməsində atomlar öz fərdiliyini itirir. Bununla əlaqədar olaraq, MOM-da valentlik anlayışı öz mahiyyətini itirmiş olur. Beləliklə, elmdə qəbul edilmiş valentlik anlayışı kimyəvi rabitəyə tətbiq olunan üsuldan asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, VR və MO metodları heç də bir-birini inkar etmir və onlardan hansının üstün olması tətbiq sahəsindən asılıdır.

3.13. Hidrogen rabitəsi

Hidrogen atomu elektromənfililiyi yüksək olan element atomları ilə birləşdikdə əmələ gələn kovalent rabitə yüksək polyarlığa malik olur. Belə rabitədə hidrogen atomu müsbət ion halına yaxınlaşır. Bu cür hidrogen, elektronu olmayan kiçik ion kimi, digər molekulların elektromənfi atomları tərəfindən asanlıqla cəzb olunaraq rabitə əmələ gətirir. Rabitə hidrogenin iştirakı ilə yarandığı üçün hidrogen rabitəsi adlanır. Hidrogen rabitəsi qismən elektrostatik, qismən də donor-akseptor xarakteri daşıdığından digər rabitələrə nisbətən zəifdir və

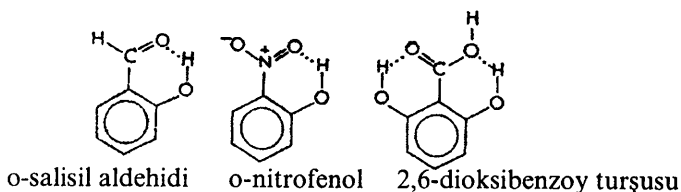
onun enerjisi 8-40 kC/mol intervalında dəyişir. Bu rabitə əsasən molekullar arasında, həm də molekul daxilində yarana bilər. Hidrogen rabitəsi ilə molekullar arasında əmələ gəlir ki, onların tərkibində hidrogenlə yanaşı flüor, oksigen, azot, az hallarda isə kükürd və xlor kimi elektromənfə elementlər olsun. Bu rabitə nöqtələrlə göstərilir. Hidrogen rabitəsi hesabına su, hidrogen-flüorid, spirt, fenol və üzvi turşuların molekulları öz aralarında birləşərək dimer, trimer və ya assosiasiya olunmuş maddələr əmələ gətirir. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi nəticəsində hidrogen-flüoriddə HF molekulları ilə yanaşı H_2F_2 molekulları da olur ki, bunlar da davamlı $[HF_2]^-$ ionu əmələ gətirir. Bu iona kalium və ammoniumun turş duzları uyğundur: KHF_2 , NH_4HF_2 .

Nəzərdən keçirilən misallarda hidrogen rabitəsi molekullar arasında əmələ gəldiyi üçün bunlar molekullarası hidrogen rabitəsi adlanır. Bir sıra birləşmələrdə hidrogen rabitəsi aşağıda göstərilir:



Bununla yanaşı atomlararası və molekul daxili hidrogen rabitəsi də məlumdur. Atomlararası hidrogen rabitəsinə $[HF_2]^-$ ionundakı

[F...H - F] rabitəni, molekul daxili hidrogen rabitəsinə isə aşağıdakı misalları göstərmək olar:



Temperatur artdıqca hidrogen rabitəsinin sayı azalır. Odur ki, buxar halında hidrogen rabitəsi az olur. Bu rabitənin varlığı maddələrin xassələrinə təsir göstərir. Məsələn, $\text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ sırasında qaynama temperaturu suya qədər qanunauyğun olaraq azaldığı halda, suyun qaynama temperaturu kəskin sürətdə artır. Bu hal suyun molekulları arasında hidrogen rabitəsinin olması ilə izah olunur ki, bu da molekulların bir-birindən ayrılmasını çətinləşdirir, buxarlanma sürətini azaldır. Odur ki, rabitənin qırılması üçün əlavə enerji sərf etmək lazım gəlir və bu suyun qaynama temperaturunun artmasına səbəb olur, yaxud məsələn, hidrogen rabitəsi olmayan hidrogen-xlorid -84°C -də qaynadığı halda, hidrogen -flüorid $+20^\circ\text{C}$ -də qaynayır.

3.14. Metal rabitəsi

Metal ionları arasında nisbətən sərbəst elektronlar vasitəsilə yaranan rabitəyə metal rabitəsi deyilir. Metalların xarici elektron təbəqəsində bir, iki və ya üç valent elektronu yerləşir. Xarici təbəqəsində valent elektronlarının sayı üçdən çox olan metallar kimyəvi cəhətdən metal kimi xarakterik deyildir. Məsələn, germanium, qalay və qurğuşunda dörd, stibium və bismutda beş, poloniumda isə altı valent elektronu vardır.

Valent elektronlarının nüvə ilə əlaqəsi zəif olduğundan onlar metalın bütün kütləsində öz yerini sərbəst dəyişir. Bunun nəticəsində kristal qəfəsinin düyünlərində metal ionları əmələ gəlir. Hər bir atomun valent elektronları yalnız onun özünə deyil, onunla kontaktda olan bütün atomlara aid olur və onların arasında ani olaraq rabitə yaradır. Bu qayda ilə valent elektronları metal atomlarını vahid bir kütlə

şəklində əlaqələndirir və metala möhkəmlik verir. Beləliklə, metal rabitəsi konkret bir nöqtədə məhəlliləşməmiş (lokallaşmamış) möhkəm kimyəvi rabitədir.

Hər bir metalın bütün atomları eyni növlü olduğu üçün onların arasında adi kovalent rabitənin varlığını ehtimal etmək olar. Bunun mümkün olmaması onunla izah edilir ki, məsələn, hidrogen molekulunda kovalent rabitə iki atom arasında yarandığı halda, metallarda hər bir atom səkkiz, on iki, hətta qələvi metallarda on dörd qonşu atomla kontaktda olur. Bu isə rabitənin yaranması üçün 8 və daha çox valent elektronu tələb edir. Belə imkan olmadığından, məsələn, qələvi metallarda bir valent elektronu 14 atom arasındakı rabitə yaratmalı olur. Beləliklə, valent elektronları tək-tək atomlara deyil, onu əhatə edən bütün atomlara aid olur və ümumiləşir.

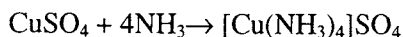
Metal rabitəsini müxtəlif metallar arasında müqayisə etdikdə aydın olmur ki, bir valent elektronunun yaratdığı rabitə bir neçə mərkəz arasında paylandığı üçün zəif olur. Bunun nəticəsidir ki, qələvi metalların ərimə və qaynama temperaturu yüksək olmur. Qələvi-torpaq metallarda isə qonşu atomlarla rabitə yaratmaq üçün hər atomdan iki elektron iştirak edir və buna görə də rabitə qüvvəsi iki dəfə böyük olur.

Keçid elementlərdə atomlar arasında rabitə yaratmaq üçün xaricdən əvvəlki təbəqənin d-yarımşəviiyyəsində yerləşən valent elektronları da iştirak edir. Məsələn, xrom yarımqrupunu təşkil edən metallarda rabitənin yaranması üçün altı elektron iştirak etdiyindən rabitə qüvvəsi daha böyük olur və bununla əlaqədar olaraq həmin metalların bərkliyi, ərimə və qaynama temperaturu yüksəkdir.

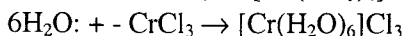
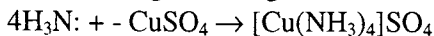
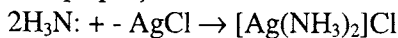
Metal rabitəsi valent elektronları hesabına yarandığı üçün onun kovalent rabitə ilə müəyyən oxşarlığı vardır. Lakin metalda valent elektronları bərabər paylandığı üçün metal rabitəsinin müəyyən istiqaməti yoxdur. Bununla da o, kovalent rabitədən fərqlənir. Kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iki atomun valent elektronları ümumiləşdiyi halda, metal rabitəsinin yaranması zamanı valent elektronlarının ümumiləşməsində çox sayda atom iştirak edir. Odur ki, kovalent rabitəyə malik olan kristallar kövrək, metallar isə plastik olur. Metal rabitəsinin kovalent rabitədən başqa bir fərqi də onun möhkəmliyidir.

3.15. Kompleks birləşmələr

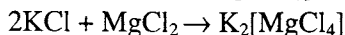
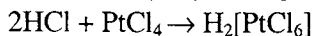
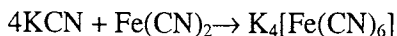
Bəzi birləşmələrin valent etibarilə doymuş olmasına baxmayaraq, onlar öz aralarında daha mürəkkəb molekullar əmələ gətirir. Məsələn, mis 2-sulfat məhluluna ammonium-hidroksid əlavə etdikdə, göy rəngli çöküntü şəklində əmələ gələn əsasi duz ammonium-hidroksidin artıq miqdarında həll olur. Məhlulun üzərinə qələvi məhlulu əlavə etdikdə mis 2-hidroksid çökmür. Buradan belə nəticə çıxır ki, mis ionları ammoniyakla başqa quruluşlu ion əmələ gətirir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ammoniyak məhlulunun tünd göy rəngə boyanmasına səbəb məhlulda əmələ gələn $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ mürəkkəb ionudur. Reaksiyanın tənliyi belə ifadə olunur:



Məlumdur ki, binar birləşmələr qarşılıqlı təsirdə olan atomların elektromənfiliklərinin qiymətindən asılı olaraq ya ion, ya da kovalent rabitə hesabına əmələ gəlir. Bir sıra birləşmələrin əmələ gəlməsini, ion və ya kovalent rabitə hesabına yaranan birləşmələrdən fərqli olaraq, klassik valentlik nəzəriyyəsinə əsasən izah etmək olmur. Belə birləşmələrə kompleks birləşmələr deyilir. Əmələgəlmə mexanizminə görə elə birləşmələrə kompleks birləşmələr deyilir ki, onun tərkibində olan kovalent rabitələrin, heç olmazsa, biri donor-akseptor mexanizmi üzrə əmələ gəlmiş olsun. Kompleks birləşmələrin sadə molekullardan əmələgəlmə mexanizmi yeni elektron cütlərinin yaranması ilə bağlı deyildir. Belə molekulların bir-biri ilə birləşməsi onlardan birinin tərkibinə daxil olan element atomunun istifadə olunmamış elektron cütü və digərinin boş orbitalı hesabına baş verir və ya bir molekulun digər molekul ilə yenidən qruplaşması nəticəsində mümkün olur:

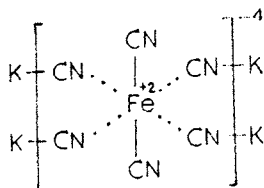


və ya



Elektroneytral molekulardan yeni mürəkkəb birləşmələrin əmələ gəlməsi onların arasında elektrostatik xarakterli cazibə qüvvəsinin mövcud olmasını göstərir.

Kompleks birləşmələrin quruluşu. Kompleks birləşmələrin elektroneytral molekulardan əmələ gəlməsi, onların quruluş və xassələri ilk dəfə 1893-cü ildə İsveçrə alimi A.Verner tərəfindən öyrənilmişdir. Onun yaratdığı koordinasiya nəzəriyyəsinə görə, atomlar kimyəvi reaksiyalarda əsas valentlikdən başqa, əlavə valentlikləri ilə də qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Vernerə görə, $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleks birləşməsinin quruluşu aşağıdakı kimi göstərilir (formulda xətlərlə əsas valentlik, nöqtələrlə əlavə valentlik göstərilmişdir):



Koordinasiya nəzəriyyəsinin irəli sürüldüyü dövrdə əsas və əlavə valentliyin təbiəti məlum deyildi. Hazırda məlumdur ki, əsas valentlik hesabına ion və ya kovalent rabitə, əlavə valentlik hesabına isə koordinativ rabitə yaranır.

Kompleks birləşmələrdə özünə əks işarəli ion və ya neytral molekul birləşdirən iona kompleks əmələgətirici ion deyilir. Belə ion, adətən, müsbət yüklü olur. Mənfi yüklü kompleks əmələgətirici ionlara isə az təsadüf edilir. Məsələn, $[OH_3]^+$, $[NH_4]^+$ və $[PH_4]^+$ kompleks ionlarında kompleks əmələgətiricilər (oksigen, azot və fosfor) mənfi oksidləşmə dərəcəsinə malikdir. Kompleks əmələgətirici iona birləşmiş əks işarəli ion və ya neytral molekul qalıqlar adlanır. Qalıqlar müsbət, mənfi və neytral olur. Ən çox təsadüf edilən qalıqlar 3.3-cü cədvəldə verilmişdir.

Kompleks əmələgətirici ion qalıqla birlikdə kompleks birləşmənin daxili, kompleks iona birləşən əks işarəli ion isə onun xarici sferasını təşkil edir. Kompleks birləşmələrdə qalıqların sayını göstərən ədəd kompleks əmələgətirici ionun koordinasiya ədədi adlanır. Amerika alimi L.Polinq koordinasiya ədədini qalıqlıq ədədi adlandırmışdır. Bu ədəd ən çox 2, 4, 6 bəzən də 3, 8 və 12 olur. Koordinasiya ədədi Ag^+ ,

Au^+ , Cu^+ ionları üçün 2, Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} Au^{3+} ionları üçün 4 və Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} ionları üçün 6 olur.

Cədvəl 3.3

Kompleks birləşmələrdə ən çox təsadüf edilən liqandlar

Neytral molekullar	CO –karbonil NH_3 - ammin H_2O -akva NO-nitrozil
Müsbət ionlar	NH_2NH_3^+ -hidrazinium $\text{NH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ - trimetilhidrazinium
Mənfi ionlar	F^- - flüoro Cl^- - xloro OH^- - hidrokso CN^- -siano CNS^- -rodano NO_2^- - nitro O^{2-} -okso SO_4^{2-} - sulfato CO_3^{2-} - karbonato PO_4^{3-} -fosfato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - oksalato

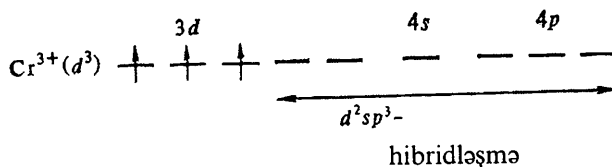
Kompleks birləşmələrdə mərkəzi atomla liqandlar arasındakı rabitə mərkəzi atomun hibrid orbitallarının cəmi ilə əmələ gəlir. Mərkəzi atomun koordinasiya ədədi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən hibrid orbitallarının sayı ilə təyin edilir. Kvant mexaniki hesablamalar göstərir ki, mərkəzi atomun koordinasiya ədədi, rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən orbitallar və molekulun həndəsi forması arasında qarşılıqlı əlaqə vardır (cədvəl 3.4, şəkil 3.33). Cədvəldən görünür ki, koordinasiya ədədi 2 olduqda komplekx xətti quruluşa malik olur. Məsələn, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks ionunda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi üçün Ag^+ ionunun iki hibrid sp - orbitalı və ammoniyakın iki molekulunun iki cüt elektronu iştirak edir.

Koordinasiya ədədi 4 olduqda mərkəzində kompleks əmələgətirici ion yerləşən kvadrat, yaxud tetraedr quruluş əmələ gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ionu kvadrat, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionu isə tetraedr quruluşludur. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionunda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi

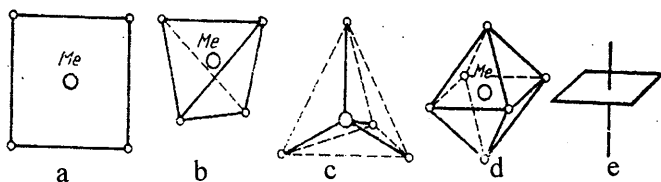
Koordinasiya ədədindən asılı olaraq kompleks
birləşmənin fəza quruluşu

Koordinasiya ədədi	Rabitədə iştirak edən orbitalar	Kompleksin fəza quruluşu
2	sp və ya dp	xətti
4	sp ³ və ya sd ³	tetraedr
4	dsp ²	kvadrat
6	d ² sp ³	oktaedr

üçün Ni^{2+} ionunun dörd hibrid sp^3 - orbitalı iştirak edir. Mərkəzi atomun koordinasiya ədədi 6 olduqda isə oktaedr quruluşlu kompleks əmələ gəlir. Belə ki, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionunda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi üçün Cr^{3+} kompleks əmələgətirici ionun 6 hibridləşmiş d^2sp^3 - orbitalı iştirak edir. Orbitaların hibridləşməsi hesabına bütün $\text{Cr}-\text{NH}_3$ rabitələri ekvivalentdir və onlar oktaedrin təpələrinə doğru istiqamətlənir:



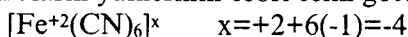
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionunun əmələ gəlməsi üçün Cr^{3+} ionunda 6 boş orbital olmalıdır. Odur ki, Cr^{3+} ionu iki d-, bir s- və üç p- orbitalları hesabına 6 NH_3 ilə birləşməlidir.



Şəkil 3.33. Kompleks ionların həndəsi formaları a-kvadrat, b-tetraedr və onun sxematik təsviri (c), d-oktaedr və onun sxematik təsviri (e)

N. Sicvik nəzəriyyəsinə görə koordinasiya ədədi belə müəyyən edilir. Məlumdur ki, kompleks ion əmələ gəldikdə hər bir liqand özünün istifadə olunmamış elektron cütünü istifadəyə verir və nəticədə o həm mərkəzi iona, həm də liqanda aid olur. Beləliklə, liqandın hər elektron cütü kompleks əmələgətirici ionun ətrafında olan elektronların sayını iki vahid artırır. Sicvik kompleks əmələgətiricinin sərbəst halda malik olduğu elektronlarla donor-akseptor mexanizmi üzrə əlavə olunan elektronları birlikdə effektiv atom nömrəsi adlandırmışdır. O, Lyuisin nəzəriyyəsini inkişaf etdirərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, kompleks əmələgətiriciyə liqandlar o vaxta qədər birləşə bilər ki, onun effektiv atom nömrəsi sayca mərkəzi iondan sonra gələn təsirsiz qazın elektronlarının sayına bərabər olsun. Bunu dəmir və nikelin karbonillərinin əmələ gəlməsi misalında izah edək. Nikelin atomunda 28 elektron yerləşir. Hər əlavə olunan CO nikelin elektronlarını 2 vahid artırır. Nikeldən sonra gələn təsirsiz qaz sıra nömrəsi 36 olan kriptondur. Odur ki, nikel özünə ancaq 4 molekul CO birləşdirə bilər. Göründüyü kimi, koordinasiya ədədi effektiv atom nömrəsindən mərkəzi atomun elektronlarının sayını çıxıb ikiyə bölməklə tapılır. Beləliklə, koordinasiya ədədi nikel üçün dördə $[(36-28):2=4]$, dəmir üçün isə beşə $[(36-26):2=5]$ bərabərdir. Deməli, nikel və dəmirin karbonilləri uyğun olaraq $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ və $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ tərkibə malik olmalıdır.

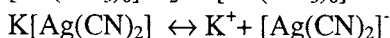
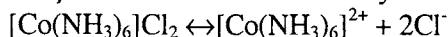
Kompleks ionun yükünü tapmaq üçün kompleks əmələgətirici ionun yükü ilə liqandların yüklərinin cəbri cəmi götürülür:



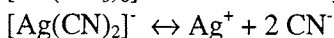
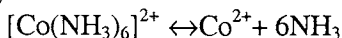
Liqand neytral molekul olduqda kompleks ionun yükü kompleks əmələgətirici ionun yükünə bərabər olur:



Kompleks birləşmələrin davamlılığı. Kompleks birləşmələr suda daxili və xarici sferanı təşkil edən ionlara dissosiasiya edir:



Kompleks ionların tədqiqi göstərmişdir ki, onlar az da olsa, tərkib hissələrinə dissosiasiya edir:



Bu tənliklər üçün dissosiasiya sabitinin ifadəsini yazaq:

$$K = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[[Co(NH_3)_6]^{2+}} = 8,0 \cdot 10^{-6}; \quad K = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

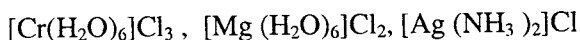
Dissosiasiya sabiti K bu halda kompleks ionun davamsızlıq sabiti adlanır və $K_{\text{davams.}}$ ilə işarə olunur. $K_{\text{davams.}}$ sabitinin qiyməti nə qədər kiçik olsa, kompleks ion bir o qədər davamlı olar.

Yuxarıdakı misaldan aydın olur ki, $[Ag(CN)_2]^-$ kompleks ionu, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ kompleks ionuna nisbətən davamlıdır. Liqandın ölçüsü kiçik olduqda da kompleks ion davamlı olur. Kompleks ionun davamlılığını bəzən davamsızlıq sabitinin tərs qiyməti ilə ifadə edirlər:

$$K_{\text{davaml.}} = 1/K_{\text{davams.}}$$

Kompleks ionların dissosiasiyası onu göstərir ki, kompleks birləşmələr ilə ikiqat duzlar arasında kəskin sərhəd yoxdur. Odur ki, $KAl(SO_4)_2$ ikiqat duzunu $K[Al(SO_4)_2]$ kompleks birləşməsi kimi yazmaq olar.

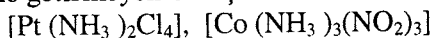
Kompleks birləşmələrin təsnifatı. Kompleks ionun yükündən asılı olaraq kation, anion və neytral kompleksləri fərqləndirirlər. Kation komplekslər, adətən, liqandlar neytral molekulardan ibarət olduqda əmələ gəlir:



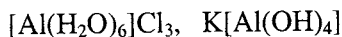
Anion komplekslər o zaman əmələ gəlir ki, liqandlar mənfi yüklü ionlardan ibarət olsun:



Neytral komplekslər xarici sferası olmayan və bu səbəbdən də kompleks ion əmələ gətirməyən birləşmələrdir.



Amfoter elementlər həm kation, həm də anion komplekslər əmələ gətirir:



Kompleks birləşmələrin aşağıdakı növləri vardır :

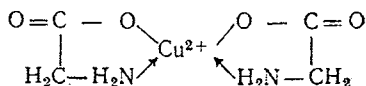
1. Ammiakatlar. Belə komplekslərdə liqandlar ammoniyak molekullarından ibarət olur.

2. Akvakomplekslər. Liqandlar su molekulaları olduqda kompleks birləşmələr akvakomplekslər adlanır.

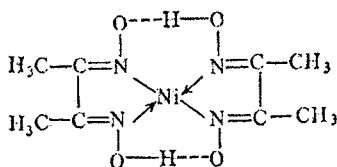
3. Asidokomplekslər. Belə komplekslərdə liqandlar müxtəlif anionlardan ibarət olur.

4. Tsiklik və ya xelat komplekslər. Eyni liqandda iki və daha çox donor olduqda kompleks birləşmə xelat adlanır. Bunlara daxili komplekslər də deyilir.

Bəzi metallar üzvi birləşmələrlə xelatlar əmələ gətirir. Məsələn, α -amin asetat turşusu (qlikoqol) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ Cu^{2+} ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda qlikolyat ion $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ kompleksəmələgətirici iona həm azotun koordinasiya elektronları, həm də karboksil qrupunun mənfi yükü hesabına birləşir:



Nikel duzlarının dimetilqliksimlə əmələ gətirdiyi parlaq qırmızı rəngli çətin həll olan kompleks də xelatlarla aiddir və ondan analitik kimyada ikivalentli nikelin vəsfi təyində istifadə olunur.

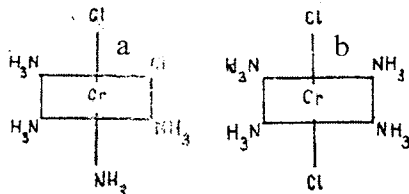


Kompleks birləşmələrdə izomerlik. Kompleks birləşmələrdə izomerliyin aşağıdakı növləri vardır:

1. Hidrat izomerliyi. İzomerlik bu halda kompleks birləşmənin daxili və xarici sferasında su molekullarının müxtəlif paylanması ilə əlaqədardır. Məsələn, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ -ün üç hidrat izomeri məlumdur:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
bənövşəyi açıq yaşıl tünd yaşıl

2. Həndəsi izomerlik. Kompleksəmələgətirici iona nəzərən liqandların fəzada tutduqları vəziyyət müxtəlif olduqda həndəsi izomerlik əmələ gəlir. Məsələn, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ionu iki izomer formada olur (şəkil 3.34):

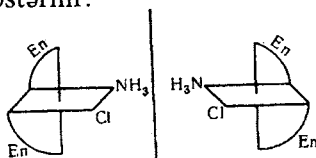


Şəkil 3.34. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ionunun izomerləri:
a-sis-izomer, b-trans-izomer

3. İon izomerliyi. İzomerliyin bu növü kompleks birləşmənin daxili və xarici sferasında ionların müxtəlif paylanması nəticəsində yaranır. Məsələn:



4. Optiki izomerlik . Belə izomerlik optiki aktiv birləşmələr üçün xarakterikdir. Işığın polyarizasiya müstəvisini fırlatma qabiliyyətinə malik birləşmələrə optiki aktiv maddələr deyilir. Optiki izomerlərdən biri müstəvini sağa, digəri isə sola fırladır. Birincisi sağ (D-izomer), ikincisi isə sol (L-izomer) izomer adlanır. Optiki izomerlik asimmetrik molekularda müşahidə olunur. Məsələn, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (En-etilendiamindir $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) kompleks birləşmənin optiki izomerləri aşağıda göstərilir:



5. Duz izomerliyi. Bu izomerlik o halda yaranır ki, liqand kompleks əmələgətirici ilə tərkibinə daxil olan atomlar vasitəsilə müxtəlif cür birləşir:



Kompleks birləşmələrin adlandırılması. Kompleks birləşmələr aşağıdakı ardıcılıqla oxunur:

1. İlk növbədə kation, sonra isə anion adlandırılır.
2. Liqandlardan əvvəlcə mənfi, sonra neytral, daha sonra müsbət yüklü hissəciklər adlandırılır. Məsələn, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})\text{Cl}]^+$ kompleks ionunda əvvəlcə xlorid-ionun, sonra rodanid ionun və daha sonra ammoniyakın adı deyilir. Elektromənfi liqandları adlandırmaq üçün onların latınca adlarının axırına “o” hərfi əlavə edilir: F^- - flüoro, CN^- - siano, OH^- - hidrokso, SO_4^{2-} - sulfato və s. Kompleks birləşmədə eyni liqanddan bir neçə molekul olduqda onların miqdarı yunan ədədlərindən istifadə edilməklə göstərilir.

3. Anion kompleks birləşmələrdə kompleks ionu adlandırmaq üçün kompleks əmələgətiricinin latınca adının sonuna “at” şəkilçisi əlavə edilir və mötərizədə onun oksidləşmə dərəcəsi göstərilir (neytral komplekslərdə oksidləşmə dərəcəsi göstərilmir).

Bəzi kompleks birləşmələrin adları 3.5-ci cədvəldə verilir.

Cədvəl 3.5

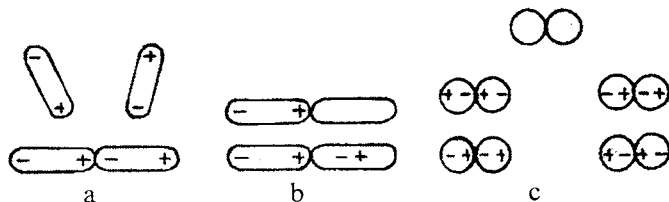
Bəzi kompleks birləşmələrin adları

Kompleks birləşmələrin formulu	Kompleks birləşmənin adı
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Heksaammin kobalt (III) -xlorid
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Xloropentaamin kobalt (III) -xlorid
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Dixlorotetraamin kobalt (III) -xlorid
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O Br}](\text{NO}_3)_2$	Bromoakvatetraamin kobalt (III) -nitrat
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$	Heksaakva dəmir (II) -sulfat
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Heksaakva xrom (III) -xlorid
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	Kalium- heksaxloro(IV) –platinat
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kalium –heksasiano (II)-ferrat
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kalium- heksasiano (III)-ferrat
$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	Kalium- tetrayodo (II) -merkurat
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Natrium- heksanitro (III)-kobaltat
$\text{K}_2[\text{CuCl}_3]$	Kalium -trixloro (I) -kuprat
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	Trixlorotriammin kobaltat
$[\text{Pt} (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	Tetraxlorodiammin platinat

IV fəsil. Molekullararası qarşılıqlı təsir və maddələrin aqreqat halı

4.1. Molekullararası qarşılıqlı təsir. Van der-Vaals qüvvələri

Maye və bərk maddələr kondensləşmiş halda olduğundan onları təşkil edən hissəciklər arasındakı məsafə kiçik, qarşılıqlı təsir qüvvəsi isə böyük olur. Bu qüvvələrin hesabına hissəciklər sıxlaşır və müəyyən temperaturda belə maddələr qazlardan fərqli olaraq sabit həcmə malik olur. Qonşu molekullar arasındakı məsafə bir və ya bir neçə nanometr olduqda cazibə qüvvəsi nəzərə çarpacaq dərəcədə müşahidə edilir. Hissəciklərin öz ölçüsündən böyük məsafədə neytral molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir qüvvəsinə molekullararası qüvvə deyilir. Belə qüvvələrin mövcud olması ilk dəfə 1873-cü ildə Hollandiya alimi İ. Van der-Vaals tərəfindən müşahidə edilmişdir. Odur ki, bunlara Van der-Vaals qüvvələri deyilir. Bu qüvvələr təbiət etibarilə dipolların qarşılıqlı elektrostatik təsirindən ibarətdir. Maddə polyar olduqda onların dipolları müəyyən istiqamət alaraq əks işarəli qütbləri ilə bir-birini qarşılıqlı cəzb edir. Buna qarşılıqlı oriyentasiya (istiqamətlənmə) təsir qüvvəsi və ya dipol-dipol qüvvəsi deyilir (şəkil 4.1 a) .



Şəkil 4.1 Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin sxemi:

a - oriyentasiya , b- induksiya, c- dispersiya

Temperatur artdıqda dipolların oriyentasiya imkanı azaldığı üçün dipol qüvvələri zəifləyir. Oriyentasiya qüvvəsinin enerjisi aşağıdakı formula əsasən hesablanır:

$$E_{or} = -2\mu^4/3 k T r^6$$

burada: μ -dipol momenti, k - Bolsman sabiti ($k=1,38 \cdot 10^{-23}$ C/K), T – mütləq temperatur, r isə dipollar arasındakı məsafədir.

Formuldan aydın olur ki, oriyentasiya qüvvəsinin enerjisi molekulun dipol momenti böyük olduqda artır, dipollar arasındakı məsafə artdıqda isə azalır. Molekulların istiqamətlənməsi zamanı onlarda deformasiya halları da baş verir. Bu da qütblərarası məsafənin uzanmasına və bununla da polyarlaşma dərəcəsinin qismən artmasına səbəb olur.

Molekullararası qüvvələrin ikinci növü induksiya qüvvəsidir. Polyar molekul ilə qeyri-polyar molekul bir-birinə toxunduqda qeyri-polyar molekulun elektron buludu polyar molekul tərəfindən deformasiya olunur və qeyri-polyar molekulda müvəqqəti dipol yaranır. Nəticədə, hər iki molekulun dipolu arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi baş verir (şəkil 4.1 b). Belə təsir qüvvəsinə induksiya qüvvəsi deyilir. İnduksiya qüvvəsinin enerjisi aşağıdakı formulla hesablanır:

$$E_{\text{ind}} = -2\alpha\mu^2/r^6$$

burada: α - qeyri-polyar molekulun polyarlaşma əmsalıdır.

Formuldan göründüyü kimi, induksiya qüvvəsinin təsiri temperaturdan asılı deyil.

Elə maddələr var ki, məsələn, hidrogen, azot, metan, təsirsiz qazlar və s. onların atom və molekulları arasında oriyentasiya və ya induksiya qüvvəsi təsir göstərmir. Digər tərəfdən, onların molekulları qeyri-polyar olmaqla yanaşı çətin polyarlaşır. Lakin belə molekulların da arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsi təsir göstərir və buna görə də göstərilən qazların maye və bərk halda olması mümkün olmuşdur. Qeyri-polyar molekulların qarşılıqlı təsiri onunla izah edilir ki, atomda elektronların hərəkəti və nüvənin titrəyişi nəticəsində onların arasındakı məsafə arıxkəsilmədən dəyişir və beləliklə, ani dipollar əmələ gəlir. Qonşu molekulların bir-birinə yaxın hissələri müxtəlif işarəli yüklə yüklənərək cəzb olunur. Bu təsiri yaradan qüvvələrə dispersiya qüvvəsi deyilir (şəkil 4.1 c). Qüvvənin belə adlandırılması onunla əlaqədardır ki, elektrik yüklərinin hərəkəti işığın dispersiyasına səbəb olur. Dispersiya qüvvəsinin əmələgəlmə mexanizmi 1930-cu ildə F.London tərəfindən irəli sürülmüş və onun enerjisini hesablamaq üçün aşağıdakı formul verilmişdir:

$$E_{\text{disp}} = -3\alpha^2 h\nu_0/4r^6$$

burada : α - polyarlaşma əmsalı, $h\nu_0$ isə temperaturun sıfır qiymətinə uyğun gələn enerjidir.

Dispersiya qüvvəsi quruluşundan asılı olmayaraq istənilən atom və molekullar arasında təsir göstərir. Onların qarşılıqlı təsir enerjisi hissəciklərin effektiv radiusu böyük olduqca artır ki, bu da onların polyarlaşmasının artması ilə əlaqədardır.

Hər hansı sistemdəki molekullararası cəzətmə qüvvəsinin tam enerjisi hər üç qüvvənin enerjisi cəmi ilə ifadə olunur:

$$E = E_{\text{or}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}$$

Molekullar arasında cəzətmə qüvvəsi ilə yanaşı, dəfətmə qüvvəsi də təsir göstərir. F.London tərəfindən müəyyən edilmişdir ki, dəfətmə qüvvəsi hissəciklər arasındakı məsafənin təxminən r^{12} qiyməti ilə tərs mütənasibdir. Beləliklə, molekullararası təsir qüvvələrinin tam enerjisi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

burada: a və b cəzətmə və dəfətmə enerjisini göstərən əmsallardır.

Van der-Vaals qüvvələrinin enerjisi böyük olmur və bir qayda olaraq 8-16 kC/mol arasında dəyişir. Bu qüvvələr maddələrin qaz halından maye hala keçməsi, mayeləşmiş qazların kristallaşması, adsorbsiyası və başqa hallarda müşahidə edilir.

4.2. Maddələrin aqreqat halı

Maddələrin üç aqreqat halı məlumdur: bərk, maye və qaz (bəzən aqreqat halını dörd qrupa bölürlər). Bu və ya digər aqreqat halının mövcudluğu maddəni təşkil edən hissəciklərin təbiətindən və onların qarşılıqlı təsir xarakterindən asılıdır. Şəraitdən (xüsusilə temperatur və təzyiqdən) asılı olaraq aqreqat halın biri digərinə keçə bilər. Maddələrin maye və bərk halları kondensləşmiş hal adlanır.

Maye helium istisna olmaqla, hər bir maddə hər üç aqreqat halında ola bilər. Bütün maddələr kifayət qədər aşağı temperatur şəraitində bərk halda olur. Belə şəraitdə hissəciklər molekullararası qüvvələrin təsiri ilə bir-birilə birləşərək iriləşir və beləliklə, maddələr qaz halından maye və nəhayət, bərk hala keçir. Maddələr bir aqreqat halından digərinə keçdikdə onların kimyəvi tərkibi dəyişmir. Deməli, aqreqat halın dəyişməsi fiziki hadisədir.

Maye aqreqat halı öz təbiətinə görə müəyyən quruluşa malik olan bərk və heç bir quruluşu olmayan nizamsız hərəkətdə olan

hissəciklərdən ibarət qaz aqrekat halları arasında aralıq yer tutur. Mayelərdə hissəciklər arasındakı məsafə nisbətən böyük, cazibə qüvvələri isə zəif olur. Lakin bu qüvvələr zəif olmasına baxmayaraq, mayelərdə hissəciklərin nizamlı hərəkətini təmin edir. Buna görə də mayələr bərk maddələrdə olduğu kimi müəyyən quruluşa malikdir, onların molekulları istiqamətlənmiş və nisbətən nizamlı vəziyyətdə olur. Məsələn, suyun maye halda quruluşu buzun quruluşuna oxşardır. Hər iki halda su molekulları hidrogen rabitəsi vasitəsilə assosiasiya olunmuş formada olur.

Maye hissəciklərin daim yerdəyişməsi onun diffuziya etməsini və axıcılığını artırır. Odur ki, bərk maddələrə nisbətən mayələrin özlülüyü az, axıcılığı isə çox olur.

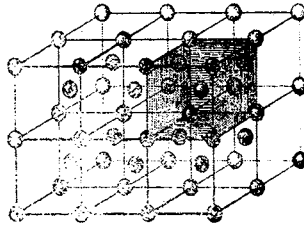
Maye buxarlanma nəticəsində qaz halına keçir. Bu halda hissəciklər arasındakı məsafə mayelərdə olduğundan daha çox artaraq, öz ölçülərinə nisbətən bir neçə dəfə böyük olur. Odur ki, hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri zəifləyir və onlar öz yerlərini sərbəst surətdə dəyişə bilər. Temperatur yüksək, təzyiq isə aşağı olanda qazları təşkil edən hissəciklərin sərbəst hərəkəti daha da güclənir. Əksinə, temperaturu azaldıb təzyiqi artırıqda qaz molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir artır və qazın real halı yaranır. Qazlar çox yüksək temperaturda özlərini mayələrə oxşar aparır. Ona görə də bərk və maye maddələr yüksək təzyiq altında olan qazlarda həll olur.

Bərk maddəni təşkil edən hissəciklər arasındakı məsafə hissəciklərin ölçüsünə yaxın, onlar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi (potensial enerji) kinetik enerjilərindən böyük olur. Bununla da bərk maddədə hissəciklərin nizamlı düzülüşü böyük sahəni əhatə etdiyindən onların hərəkəti məhdudlaşır. Hissəciklər arasındakı qüvvələr onları tarazlığa yaxın vəziyyətdə saxlayır. Bütün bunların sayəsində bərk maddələr müəyyən forma və həcmə malik olur.

Bərk maddələrin iki halı – kristal və amorf halı olur. Quruluş vahidləri fəzada nizamlı vəziyyətdə qanunauyğun düzülən və müəyyən həndəsi forması olan bərk maddələrə kristal maddələr, quruluş vahidləri nizamsız düzülən, həndəsi forması və müəyyən quruluşu olmayan bərk maddələrə isə amorf maddələr deyilir. Kristal hal amorf hala nisbətən enerji cəhətdən davamlıdır. Odur ki, amorf maddələr tədricən kristal hala keçməyə meyl edir.

Maddənin bərkiməsi şəraitindən asılı olaraq o, amorf və ya kristal halında ola bilər. Odur ki, kristal və amorf ifadəsi əvəzinə maddənin

kristal halı və ya amorf halı ifadəsi işlədilir. Maddələrin kristal halı onu təşkil edən hissəciklərin müəyyən qanunauyğun düzülüşü ilə xarakterizə olunur. Odur ki, hər bir kristal qəfəs üç istiqamətdə sonsuz sayda dövrü təkrar olunan elementar özlülükün toplusundan ibarətdir (şəkil 4.2). Elementar özlük kristalın təkrar olunan ən kiçik hissəsi olmaqla, onun bütün xassələrini özündə saxlayır və həndəsi forma etibarilə düzgün paralelopipeddən ibarət olur.



Şəkil 4.2. Natriumun kristal qəfəsi (ştrixlənmiş hissə bir elementar özlükdür)

Amorf maddələrdə hissəciklərin düzülüşü nizamsız olur. Belə maddələrə plastik kütlələrin əksəriyyəti, qatranlar, rezin, yapışqan, mum, kanifol, şüşə misal ola bilər.

Hazırda amorf maddələrə yüksək özlülüyə malik olan çox soyudulmuş maye kimi baxılır. Amorf maddələrin ən tipik nümayəndəsi şüşə olduğu üçün maddənin amorf halına bəzən şüşəvari (şüşəşəkilli) halı da deyilir. Özlülük (daxili sürtünmə) dedikdə eyni maddənin bir təbəqəsinin başqa təbəqəsinə nisbətən hərəkətinə qarşı göstərilən müqavimət nəzərdə tutulur (özlülüynün vahidi Fransa alimi Puazeylin şərəfinə puaz qəbul edilmişdir). Soyuma prosesində bütün maddələrin özlülüynü kəskin sürətdə artır. Məsələn, 60°C-də kanifolun özlülüynü 10^6 puaz olduğu halda, 30°C-də artaraq 10^{13} puaz olur. Deməli, 60-30°C temperatur intervalında kanifolun özlülüynü 10 mln. dəfə artır.

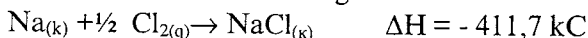
Rentgenquruluş analiz göstərir ki, amorf maddələrin çoxunun bərkimə prosesinin başlanğıcında olduqca kiçik ölçülü ($\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ sm) kristallar əmələ gəlir. Lakin maddə soyuduqca özlülüynün araskəsilmədən böyük sürətlə artması kristallaşma prosesini dayandırır.

Daxili sürtünmənin yüksək olması maddənin amorf halının çox və ya az davamlı olmasının əsas səbəblərindən biridir. Daxili enerji ehtiyatı eyni maddənin amorf halında, onun kristal halındakına nisbətən çoxdur. Bu hal onunla sübut edilir ki, maddənin kristallaşması ekzotermik proses olduğu halda amorf maddənin bərkiməsi prosesində istilik ayrılır. Oudur ki, amorf hal energetik cəhətdən əlverişli deyil və buna görə də maddə özünün bərkimə prosesində daha davamlı hala-kristal formaya keçmək üçün meyl göstərir. Lakin qeyd edildiyi kimi, bu proses sistemdə mövcud olan daxili sürtünmə ilə əlaqədar olaraq mümkün olmur.

Bir mol kristal maddənin əmələgəlmə prosesində ayrılan enerji miqdarına kristal qəfəsinin enerjisi deyilir və kC/mol ilə ölçülür. Bu enerji miqdarı kristal təşkil edən hissəciklərin arasındakı cazibə qüvvəsini, başqa sözlə desək, qəfəsin özünün davamlılığını, sıxlığını, ərimə temperaturunu, uçuculuğunu və bərkliyini xarakterizə edir.

İon kristal qəfəsinin enerjisi Born-Haber tsiklinə əsasən hesablanır. Misal olaraq, natrium-xloridin qəfəs enerjisini aşağıda verilmiş termodinamik tsiklə görə nəzərdən keçirək. Bir mol natrium - xlorid kristalının əmələ gəlməsini iki yolla göstərmək olar:

I. Bilavasitə elementlərdən əmələ gəlməsi:



II. Qaz halında ionlardan əmələ gəlməsi. Bu aşağıdakı ardıcıl mərhələlərdən ibarətdir:

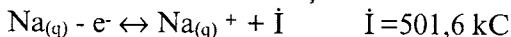
1. Natriumun kristallik haldan qaz halına keçməsi:



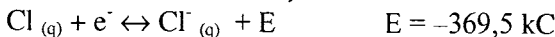
2. Xlorun atom halına keçməsi:



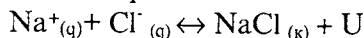
3. Qaz halında natriumun ionlaşması:



4. Qaz halında xlorun ionlaşması:



5. Natrium-xloridin qaz halında ionlardan əmələ gəlməsi:



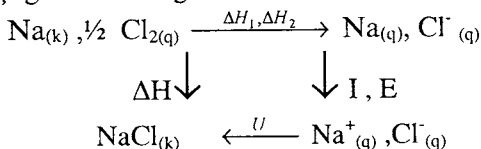
burada: U – kristal qəfəsinin enerjisidir. Hess qanununa görə kristal qəfəsinin enerjisini hesablamaq olar:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dot{I} + E + U$$

$$-411,7 = 107,8 + 120,8 + 501,6 - 369,5 + U$$

$$U = -772,4 \text{ kC/mol}$$

U-nun böyük mənfi qiyməti prosesin ekzotermik olmasını və natrium-xlorid kristal qəfəsinin möhkəmliliyini göstərir. Bu dairəvi prosesi aşağıdakı kimi göstərmək olar:



İon qəfəslərinin enerjisini (U) nəzəri olaraq hesablamaq üçün Born-Mayer tənliyindən istifadə olunur.

$$U = - \frac{az_1z_2Ne^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ kC/mol}$$

burada: a – Madelunq sabiti (hər hansı ionun başqa ionlarla qarşılıqlı təsirini nəzərə alır və nəzəri olaraq hesablanır, məsələn, NaCl üçün $a = 1,747$), z_1 – cəzbətmə qüvvəsi, z_2 – dəfətmə qüvvəsi, N – Avogadro ədədi, r_0 – ionlararası məsafə ($r_0 = r_{\text{kation}} + r_{\text{anion}}$), n isə dəfətmə əmsəlidir (n-in qiyməti bütün birləşmələr üçün təxminən 9-a yaxın ədəddir).

$$\begin{aligned}
 U &= - \frac{1,747 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (4,8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 9,99 \cdot 10^{-11}}{2,78 \cdot 10^{-8}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \\
 &= -773,30 \text{ kC}
 \end{aligned}$$

Tənlikdə verilmiş $9,99 \cdot 10^{-11}$ ədədi erqdən kilocoula keçmək üçün əmsəldir. Alınan nəticə Born-Haber tsiklinə əsasən hesablanmış qiymətə (–772,4 kC) yaxındır.

Məhlullarda olduğu kimi, eyni cinsli amorf maddənin bütün xassələri, onun istənilən nöqtəsində eynidir. Sistemin bu xassəsinə izotropluq deyilir. Amorf maddələrdən fərqli olaraq, kristal maddələrin əksəriyyəti anizotropluqla xarakterizə olunur. Yəni onların fiziki xassələri kristalın müxtəlif istiqamətlərində müxtəlif olur. Bunlardan kristalın mexaniki möhkəmliyini, istilik və elektrikkeçirmə qabiliyyətini, həllolma sürətini və s. göstərmək olar. Kub sisteminə kristallaşan maddələrin bir sıra xassələri üçün anizotropluq müşahidə edilmir. Məsələn, natrium-xloridin kristal dielektrik sabiti və istilik genişlənmə xassələrinə görə izotrop xassəlidir.

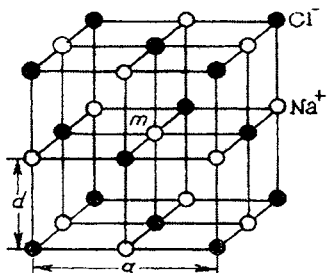
Rentgenquruluş analizi üsullarından istifadə edərək kristalın ayrı-ayrı təbəqələri arasındakı və eləcə də onları təşkil edən ionlar arasındakı məsafəni təyin etmək mümkündür. Kristalın elementar özəyində yerləşən iki qonşu ion arasındakı məsafə kristal qəfəsini xarakterizə edən mühüm sabitlərdən biridir. Bu məsafə d ilə işarə edilir və qəfəs sabitinin yarı qiyməti ilə ifadə olunur (şəkil 4.3).

$$d = a:2 = 0,562:2 = 0,281 \text{ nm}$$

İonlararası məsafə iki qonşu ionun radiusları cəmindən ibarət olduğu üçün onlardan birinin radiusu məlum olduqda ikinci ionun radiusunu hesablamaq olar. Məsələn, $r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$ olduğu məlum isə xlorid ionunun radiusunu hesablayaq:

$$d = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}; \text{buradan } r_{\text{Cl}^-} = d - r_{\text{Na}^+} = 0,281 - 0,098 = 0,183 \text{ nm olar.}$$

Bu qayda ilə təyin edilmiş radius effektiv radius adlanır və ionun həqiqi radiusundan bir qədər böyük olur. Anionların ölçüsü kationların ölçüsünə nisbətən böyükdür. Bununla əlaqədar olaraq, anionlar qonşu ionların təsiri ilə daha asan deformasiya olunur.



Şəkil 4.3. Natrium -xloridin kristal qəfəsinin quruluşu: m- mərkəzi ion, a- qəfəsin dövrü surətdə təkrar olunan hissəsi (qəfəs sabiti), d- ionlararası məsafədir.

İonlararası məsafəni natrium-xloridin kristal qəfəsi misalında belə də hesablamaq olar: natrium-xloridin sıxlığı $d = 2,164 \text{ q/sm}^3$ olduğu məlum isə onun 1 molunun tutduğu həcm belə hesablanır: $V = m:d = 58,46:2,164 = 27,01 \text{ sm}^3$

Deməli, natrium-xloridin $27,01 \text{ sm}^3$ -da N_A sayda natrium ionu və bir o qədər xlorid ionu olmalıdır. Göstərilən sayda Na^+ və Cl^- ionları qəfəsi təşkil edən kubların təpələrində yerləşir. Onların arasındakı məsafə

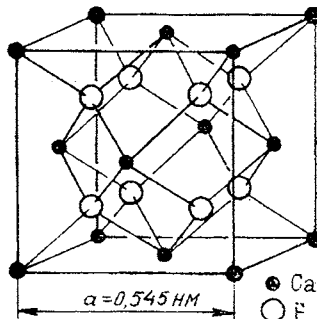
$$d = \sqrt[3]{\frac{27,01}{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 0,2814 \text{ nm} \text{ olar.}$$

Qeyd etmək lazımdır ki, seziumun xlor, brom və yodla əmələ gətirdiyi duzlardan başqa, qələvi metalların bütün halogenidlərinin kristal qəfəsləri NaCl tiplidir. Onların qəfəslərini fərqləndirən cəhət yalnız ionlararası məsafənin müxtəlif olmasıdır.

Qəfəsin koordinasiya ədədi. Kristal qəfəsi təşkil edən hissəciklərin hər biri onu əhatə edən bütün hissəciklərlə qarşılıqlı təsirdə olur. Odur ki, ion qəfəsləri kristalın sərbəst halda mövcud ola bilən bir molekulunu ayırmaq mümkün deyil. Məsələn, natrium-xloridin kristalında hər natrium ionu altı xlorid ionu ilə və hər xlorid ionu öz növbəsində altı natrium ionu ilə əhatə olunmuşdur (şəkil 4.3). Deməli, natrium-xloridin kristal qəfəsinin koordinasiya ədədi altıdır. Beləliklə, kristal qəfəsinin koordinasiya ədədi hər bir hissəciyi əhatə edən və onunla bilavasitə qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin sayını ifadə edir.

Almazın elementar özəyində hər karbon atomu dörd, qrafitdə isə üç qonşu karbon atomu ilə əhatə olunduğundan almaz və qrafitdə karbonun koordinasiya ədədi 4 və 3-dür.

Nisbətən mürəkkəb birləşmələrdə ionların koordinasiya ədədi müxtəlif olur. Məsələn, kalsium-flüorid kristalında hər kalsium ionu səkkiz flüorid ionu ilə əhatə olunduğu halda, flüorid ionlarının hər biri tetraedrin təpələrində yerləşmiş dörd kalsium ionu ilə əhatə olunmuşdur. Odur ki, kalsium-flüorid qəfəsində kalsium ionunun koordinasiya ədədi 8, flüorid ionunkı isə 4-dür (şəkil 4.4).

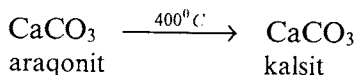


Şəkil 4.4. Kalsium-flüoridin kristal qəfəsi

Kristalın koordinasiya ədədi onun daxili quruluşunu xarakterizə edir. Onun bərkliyi, sıxlığı, hissəciklərinin effektiv radiusunun ölçüsü, eləcə də əmələgəlmə istiliyinin qiyməti koordinasiya ədədi ilə əlaqədardır.

Polimorfizm və izomorfizm. Eyni maddənin kristallaşma şəraitindən asılı olaraq müxtəlif kristal forması əmələ gətirməsi xassəsinə polimorfizm deyilir. Polimorfizm çox formalı deməkdir. Eyni maddənin müxtəlif kristal quruluşlu formaları polimorf modifikasiyalar adlanır. Polimorfizmə misal olaraq, karbonun iki təbii allotropik modifikasiyasını - almaz və qrafiti göstərmək olar. Hər iki maddə fiziki və kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən kəskin fərqlənir ki, bu da onların kristal qəfəsinin müxtəlif quruluşlu olmasından asılıdır.

Polimorf çevrilmələri iki qrupa bölürlər: 1. Monotrop (dönməyən) çevrilmə, 2. Enantiotrop (dönən) çevrilmə. Monotrop çevrilmə o zaman baş verir ki, maddənin bir forması onun başqa formalarına nisbətən temperatur şəraitində (ərimə və parçalanma temperaturundan aşağı olmaq şərtlə) davamlı olsun. Belə hallarda bir qayda olaraq, istilik ayrılır. Məsələn, kalsium-karbonatın triqonal (kalsit- forma) və rombik (araqonit forma) quruluşlu iki modifikasiyası məlumdur. Temperatur artdıqda araqonit kalsitə çevrildiyi halda, soyuq şəraitdə əks çevrilmə baş vermir:



Eyni maddənin modifikasiyalarını bir-birindən fərqləndirmək üçün onların formulunun və ya simvolunun önünə, temperaturun yüksəlmə ardıcılığına uyğun olaraq, yunan hərfləri (α , β , γ , δ) əlavə edilir.

Enantiotrop çevrilmə iki və daha çox formada kristallaşa bilən maddələrdə müşahidə edilir və bu formaların hər biri yalnız müəyyən temperatur intervalında davamlı olur. Məsələn, ağ qalay β - formadan ibarət olub, 13,2 – 161°C arasında davamlıdır. Onu 13,2°C-dən aşağı soyutduqda α -formaya keçərək kövrəkləşir. Çevrilmə nəticəsində sıxlığın 7,3 q/sm³ –dən 5,8 q/sm³-ə qədər azalması isə metalın həcmnin artmasına səbəb olur. Kövrəkliyin və həcm artması nəticəsində qalay asanlıqla toz halına keçir. Temperatur artdıqda α -qalay yenidən β - qalayya çevrilir.

Enantiotrop çevrilməyə başqa misal olaraq, kükürdün kristal formalarını göstərmək olar. Onun rombik forması aşağı temperaturda, monoklinik forması isə nisbətən yüksək temperaturda sabitdir. Bu formaların qarşılıqlı çevrilməsi $95,6^{\circ}\text{C}$ -ə uyğun gəlir.

Beləliklə, maddənin mümkün polimorf modifikasiyaları arasındakı fərq kristalın yalnız daxili quruluşunun dəyişilməsi ilə əlaqədardır. Maddə əridildikdə və ya həll edildikdə onun modifikasiyaları arasındakı xassə müxtəlifliyi itir. Buradan belə nəticə çıxır ki, eyni maddənin polimorf formalarının xassələri bir-birindən yalnız bərk halda fərqlənir.

Bir çox hallarda kimyəvi tərkibi oxşar olan müxtəlif maddələr eyni quruluşlu kristallar əmələ gətirir. *Kimyəvi tərkibcə müxtəlif olan birləşmələrin eyni kristal quruluş və deməli, eyni kristal forma halında mövcud olması hadisəsinə izomorfizm deyilir.* İzomorfizm - eyni formalı deməkdir. Hadisəni əmələ gətirən birləşmələr izoquruluşlu maddələr adlanır. İzoquruluşlu maddələri təşkil edən hissəciklər kristal qəfəsin düyün nöqtələrində bir-birini istənilən sayda əvəz edə bilər. Nəticədə dəyişən tərkibli qarışıq kristallar əmələ gəlir ki, bunlara da əvəzolunmuş bərk məhlullar deyilir. Məsələn, kalium-xloridlə kalium-bromid bir-biri ilə istənilən nisbətdə (0-100% arasında) qarışıq kristallar əmələ gətirir. Belə kristalların qəfəsində hər bir xlorid ion bromid ionu ilə və bromid ion xlorid ionu ilə əvəz olunaraq $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) tərkibli qarışıq kristallar yaranır. Qələvi metalların başqa halogenidləri isə yalnız məhdud nisbətdə qarışıq kristallar əmələ gətirir. Məsələn, natrium -yodidin kristal qəfəsinə cəmi 10%-ə qədər rubidium-yodid qarışır. Natrium-xloridlə kalsium-xlorid isə yalnız yüksək temperaturda qarışıq kristallar əmələ gətirir ki, bunlar da adi temperaturda yenidən ilkin komponentlərə ayrılır. Bu hal, kationların ion radiuslarının bir-birindən kəskin fərqlənməsindən irəli gəlir.

İzomorf maddələrə misal olaraq, kalium-alüminium və kalium-xrom zəylərini $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, eləcə də MgCO_3 - CaCO_3 - ZnCO_3 , SrSO_4 - BaSO_4 - PbSO_4 sıralarını göstərmək olar.

Plazma. Maddənin qaz, maye və bərk halından başqa plazma adlanan halı da müəyyən edilmişdir. Maddə təxminən milyon dərəcə temperaturda ionlaşmış qaz halına keçir və onun bu halı plazma adlanır. Ümumi şəkildə desək, plazma fasiləsiz hərəkət edən atom, elektron, müsbət yüklü ionlar və hətta atom nüvələrindən ibarətdir.

Temperaturun 10-100 min dərəcə intervalında plazma “soyuq”, milyon dərəcədə isə “qaynar” adlanır. Sonuncu halda plazmanın tərkibində neytral atomlar olmur və o, elektron, ion və atom nüvələrindən ibarət olur. Plazma bütövlükdə elektroneytraldır. Yaşadığımız şəraitdə maddənin plazma halı ildırım çaxdıqda, elektrik qövsündə, neon və arqon lampalarının işıqlandırıcı maddələrində və s. hallarda əmələ gəlir. Günəş və ulduzlar plazma halındadır.

Maddə yüksək təzyiqdə də müxtəlif dəyişikliyə uğrayır. Məsələn, 10-1000 atm. təzyiqdə kristal qəfəsində yerləşən hissəciklər arasında məsafə kiçilir və kimyəvi rabitə pozulur. Belə şəraitdə yeni rabitələrin əmələ gəlməsi üçün imkan olmur. Məsələn, yüksək təzyiqdə grafitin almaza çevrilməsini göstərmək olar.

Yüksək təzyiqdə maddələrin fiziki halı dəyişir. Məsələn, bəzi maddələr adi atmosfer təzyiqində izolyator olduğu halda ən yüksək təzyiqdə yarımkeçirici xassə daşıyır. Əksinə, yarımkeçiricilər $2 \cdot 10^5$ – $5 \cdot 10^5$ atm.-də metal halına keçir. Belə keçid halları tellur, yod, fosfor və s. maddələr üçün öyrənilmişdir. Bu cəhətdən itterbiumun çevrilmə formaları daha maraqlıdır: $2 \cdot 10^4$ atm.-ə qədər itterbium metal, $2 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^4$ atm. arasında yarımkeçirici, daha yüksək təzyiqdə isə yenə metaldır.

Rus alimi L.D.Landau hesablamışdır ki, müəyyən şəraitdə atomun sıxlaşması nəticəsində elektronların nüvəyə daxil olması mümkündür. Bu halda elektronlar protonlarla birləşərək onları neytrona çevirməli və beləliklə, maddənin neytron halı əmələ gəlməlidir. Atomun daha böyük qüvvə ilə sıxlaşması prosesində neytronlarla yanaşı, hiperonlar adlı daha ağır hissəciklər də əmələ gələ bilər və beləliklə, maddə hiperon halına keçər.

Maddənin yüksək təzyiq və temperaturda tədqiqi yerin dərin qatlarında və kosmosda baş verən proseslərin öyrənilməsinə imkan yaradır.

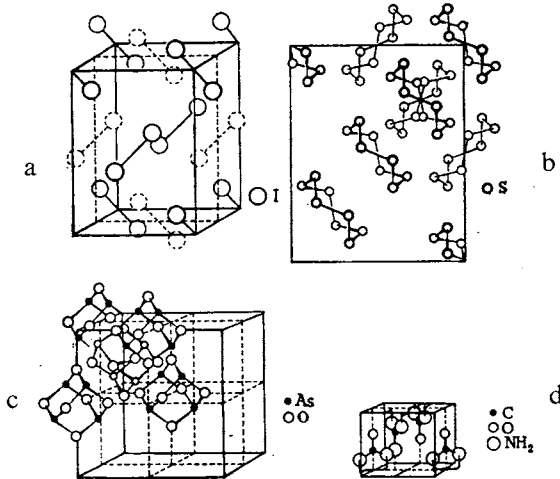
4.3. Kristal qəfəslərinin növləri

Kristal maddələr ion, atom və ya molekulardan təşkil olunur. Bu hissəciklər fəzanın müəyyən nöqtələrində qanunauyğun yerləşərək kristal qəfəs əmələ gətirir. Kristal qəfəsin düyün nöqtələrində yerləşən hissəciklərin növündən və onlar arasındakı kimyəvi rabitənin təbiətindən asılı olaraq kristal qəfəslərini dörd əsas tipə bölürlər.

Molekul kristal qəfəsi. Düyün nöqtələrində ayrı-ayrı molekullar olan kristal qəfəslərinə molekul kristal qəfəsləri deyilir. Belə kristallarda molekullararası rabitələr Van der-Vaals qüvvələri hesabına yaranır. Üzvi birləşmələrin əksəriyyəti, bərk halda karbon-dioksit, təsirsiz qazlar, hidrogen, azot, halogenlər, kükürd, buz molekul tipli kristal qəfəslər əmələ gətirirlər. Belə kristallar dielektrik xassəli olub istiliyi və elektriki pis keçirir, mexaniki möhkəmliyi zəif, ərimə temperaturu kiçik, uçuculuğu isə yüksək olur.

Polyar molekullardan (HF , HCl , H_2O , NH_3) təşkil olunmuş molekul qəfəsləri nisbətən davamlı olur. Bu halda molekullararası əlaqə həm elektrostatik, həm də hidrogen rabitəsi hesabına yaranır.

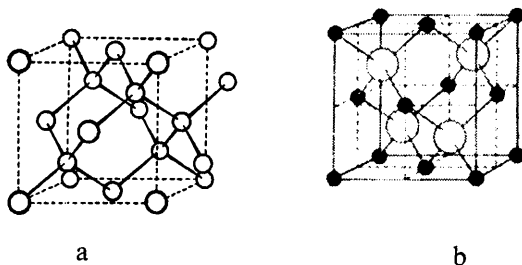
Qeyri-polyar molekulların (Cl_2 , I_2 , CO_2) kristalları davamsız və uçucu olur. Həmin kristallarda molekullararası rabitələr dispersiya qüvvələri hesabına yaranır və bəziləri hətta adi şəraitdə davamsız olur. Məsələn, yod və karbon-dioksit kristalları adi şəraitdə süblimasiya edir, yəni bərk haldan birbaşa buxar halına keçir. Molekul qəfəslərinin bəziləri 4.5-ci şəkildə verilmişdir.



Şəkil 4.5. Molekul qəfəsləri: a- yod kristalının elementar özü, b- rombik kükürdün (S_8) elementar özü, c- arsen-oksidi As_4O_6 , d- karbamid

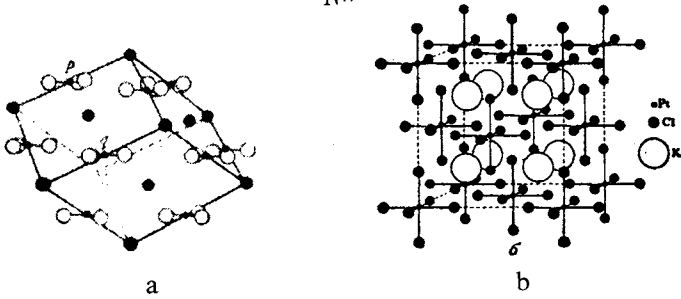
Atom kristal qəfəsi. Atom qəfəsinin düyün nöqtələrində eyni və ya müxtəlif element atomları yerləşir. Belə maddələrə bor, almaz, silisium, germanium, qalayın α -modifikasiyası, binar birləşmələrdən karborund, alüminium-nitrid, sink-sulfid və başqaları misal ola bilər. Almaz və sink -sulfidin atom kristal qəfəsləri 4.6-cı şəkildə verilmişdir.

Atom qəfəsini təşkil edən atomlar öz aralarında kovalent rabitə ilə birləşir. Kovalent rabitə molekullararası qüvvələrə nisbətən davamlı olduğundan atom qəfəslı maddələrin bərkliyi, ərimə və qaynama temperaturu molekul qəfəslı kristal maddələrinkinə nisbətən yüksək olur.



Şəkil 4.6. Almaz (a) və sink –sulfidin(b) atom kristal qəfəsləri

İon kristal qəfəsi. İon qəfəsinin düyün nöqtələrində bir-biri ilə növbələşən müsbət və mənfi yüklü ionlar yerləşir. Qeyri-üzvi birləşmələrin əksəriyyəti ion tipli kristal qəfəs əmələ gətirir. İon qəfəslı maddələrin, məsələn, natrium-xloridin təklidə götürülmüş molekulu mövcud deyil (şəkil 4.3). Odur ki, belə maddələri nəhəng molekullar kimi təsəvvür etmək lazımdır. İonlar arasındakı rabitə möhkəm olduğu üçün ion tipli kristallar yüksək ərimə və qaynama temperaturuna malik olur. İon rabitəsi doymamış və istiqamətlənməmiş xüsusiyyətlərə malik olduğundan belə kristalların quruluşu əks yüklü ionların ölçüləri nisbətindən asılıdır. Bu növ kristalların elektrik keçiriciliyi az olduğundan, onların əksəriyyəti dielektrik xassə göstərir. Bəzi ion kristallarında rabitə qismən ion, qismən də kovalent xarakterli olur ki, bu da onların xassələrinə təsir edir. İon qəfəslərinin düyün nöqtələrində SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ kimi çoxatomlu ionlar da ola bilər və onları təşkil edən atomlar kovalent rabitə ilə birləşir (şəkil 4.7).

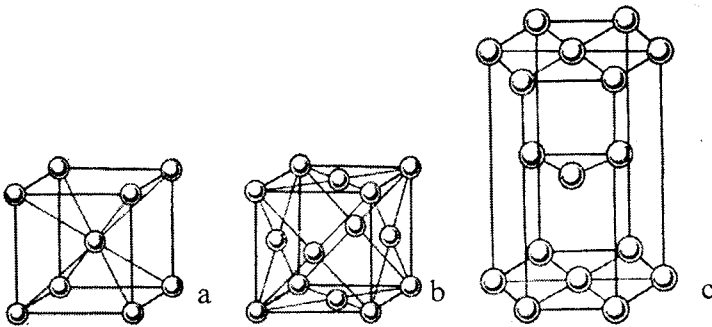


Şəkil 4.7. CaCO_3 (a) və $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (b) ion kristal qəfəsləri

Kompleks ionların ölçüləri böyük olduğu üçün tərkibində mürəkkəb ionlar olan qəfəsin hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi eyni yüklü sadə ionlar arasındakı təsir qüvvəsinə nisbətən zəif olur. Odur ki, qəfəsində çoxatomlu ion olan maddələrin bərkliyi, ərimə və qaynama temperaturu aşağı olur.

Metal kristal qəfəsi. Metal qəfəsinin düyün nöqtələrində metal ionları və atomları yerləşir. Valent elektronları isə onların arasında sərbəst hərəkət edir. Valent elektronları ayrı-ayrı ionlara deyil, metalın bütün ionları arasında növbə ilə rabitə yaradır. Odur ki, metal rabitəsi kimyəvi rabitənin başqa növlərinə nisbətən möhkəm olur.

Metalların plastikliyi, istilik və elektrikkeçirmə qabiliyyəti, valent elektronlarının sərbəst hərəkəti ilə əlaqədardır. Onların əksəriyyəti yüksək bərklik, ərimə və qaynama temperaturu ilə xarakterizə olunur (şəkil 4.8).



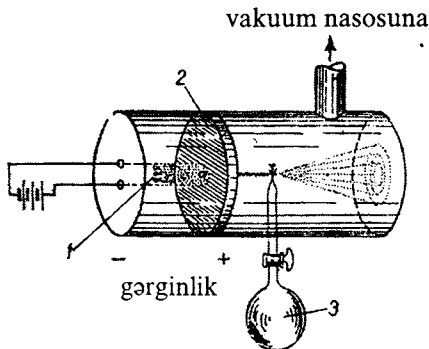
Şəkil 4.8. Metal kristal qəfəsləri : a – Na, b – Cu, c- Mg

4.4. Maddə quruluşunun fiziki üsullarla tədqiqi

Hər hansı maddəni tədqiq etmək üçün ilk növbədə onun quruluşunu bilmək lazımdır. Bu isə maddənin təmizliyini tələb edir. Maddələri təmizləmək üçün müxtəlif üsullar tətbiq olunur. Qarışıqdan asılı olaraq maddələri süzmək, kristallaşdırmaq, süblimə etmək, ekstraksiya və başqa üsullarla təmizləmək mümkündür. Maddənin təmizliyini təyin etmək üçün qaz – maye xromatoqrafiyası cihazlarından istifadə edilir. Bu üsul müxtəlif maddələrin sorbent tərəfindən eyni dərəcədə adsorbsiya olunmamasına əsaslanır. Təmizlənmiş maddənin quruluşunu onun fiziki və kimyəvi xassələrinə əsasən təyin edirlər. Maddə quruluşunun tədqiqində udma və buraxma spektrlərinin, şüalarının difraksiyasının, maqnit və ya elektrik qarşılıqlı təsirinin, maddənin mexaniki, termiki və elektrik xassələrinin öyrənilməsi kimi fiziki üsulların xüsusi əhəmiyyəti vardır.

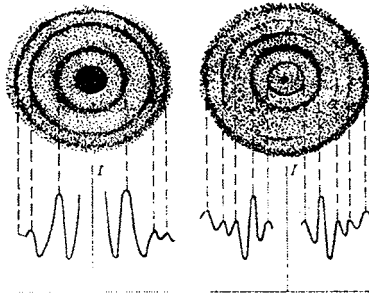
Elektronoqrafiya və neytronoqrafiya üsulları. Elektronoqrafiya üsulu molekulda elektronların difraksiyasına əsaslanır. 4.9-cu şəkildə qaz molekullarını öyrənmək üçün istifadə olunan elektronoqrafın sxemi verilmişdir.

Metallik spiralin güclü qızdırılmasından alınan və potensiallar fərqi ilə sürətləndirilən elektron seli tədqiq olunan maddə ilə birlikdə kameraya verilir. Elektronlar maddənin molekulları ilə qarşılaşdıqda difraksiya olunur və difraksiyanın nəticəsi elektronoqramma halında fotolövhdə qeyd olunur.



Şəkil 4.9. Elektronoqrafın sxemi: 1-elektron mənbəyi, 2-diafraqma, 3-içərisində tədqiq edilən maddə olan qab

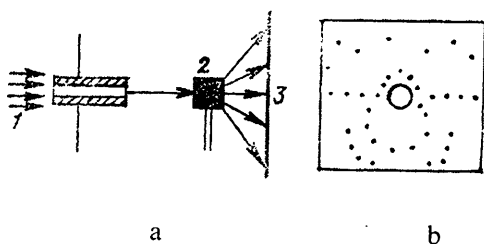
Elektronoqramma mərkəzi ləkədən və onun ətrafında yerləşən müxtəlif intensivlikli dairələrdən ibarətdir. Mərkəzi ləkə seyrəkləşməyən elektron dəstəsinə, dairələr isə seyrəkləşən elektronlara uyğun gəlir. Elektronoqramın tədqiqi molekulun formasını, onda olan atomların yerləşmə ardıcılığını, valent bucağını və nüvələrarası məsafəni təyin etməyə imkan verir. Misal olaraq 4.10-cu şəkildə karbon-tetraxlorid və karbon-disulfidin elektronoqrammaları verilmişdir.



Şəkil 4.10. Karbon 4-xlorid(a) və karbon 4-sulfidin (b) elektronoqrammaları

Kristalların və maye maddələrin quruluşunu tədqiq etmək üçün neytronoqrafiya üsulundan da istifadə olunur. Başqa difraksiya üsullarına nisbətən neytronoqrafiyanın üstünlüyü hidrogen atomlarının fəzadakı vəziyyətini təyin etməyə və bununla da molekulyar bioloji problemlərin əsaslı həllinə imkan verməsindədir.

Rentgen quruluş analizi. Kristal maddələrin quruluşunu tədqiq etmək üçün rentgen şüalarından da istifadə olunur. Bu üsula rentgen quruluş analizi deyilir. Rentgen şüaları maddədən keçdikdə alınan rentgenoqramma (difraksiya mənzərəsi) maddənin quruluşuna uyğun gəlir. Kristalların quruluşunun rentgenoqrafik tədqiqi üçün tətbiq olunan qurğunun sxemi 4.11-ci şəkildə verilir. Rentgen şüaları rentgen borusundan (1) keçərək diafraqma vasitəsilə kristala (2) istiqamətləndirilir. Şüalar kristaldan keçdikdə şəbəkə düyünləri tərəfindən əks etdirilir və interferensiya olunur.



Şəkil 4.11. Kristalların rentgen tədqiqi sxemi (a)
və rentgenoqramma (b)

Bununla da fotolövhdə (3) əmələ gələn ləkələr difraksiya mənzərəsi kimi qeydə alınır. Ləkələrin yerləşməsinə görə kristallarda hissəciklərin fəzadakı vəziyyəti müəyyən edilir. Rentgenoqrammanı tədqiq etməklə kristal qəfəsinin parametrlərini, nüvələrarası məsafəni və kristalı əmələ gətirən hissəciklərin effektiv radiuslarını təyin edirlər. Son zamanlar rentgenoqrammaları avtomatik tədqiq edən rentgen qurğuları yaradılmışdır. Bunun üçün fotoelementin köməyi ilə rentgen şüaları tədqiq olunan maddənin kristalında difraksiya olunur. Fotoelementin impulsları avtomatik cəmlənir və elektron-hesablayıcı maşına daxil edilir. Bu məlumat əsasında mümkün olan quruluşlardan birinin modeli düzəldilir və bundan sonra əks hesablama aparılır, yəni quruluşa görə rentgenoqramma düzəldilir. Əgər hesablanmış və təcrübə ilə alınmış rentgenoqrammalar uyğun gəlmirsə, modelə avtomatik dəyişikliklər verilir və əks hesablama təkrar olunur. Bu əməliyyat rentgenoqramma ilə model arasında tam uyğunluq əldə edilənə qədər davam etdirilir.

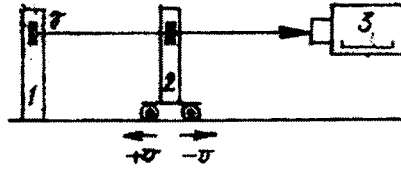
Spektroskopiya üsulları. Maddə tərəfindən buraxılan və udulan elektromaqnit şüalarının spektrlərini öyrənən fizikanın xüsusi bölməsi spektroskopiya adlanır. Hər hansı maddə tərəfindən buraxılan və ya udulan enerji kvantı atom və ya molekulyar prosesin ayrı-ayrı aktında baş verən enerji dəyişməsinə uyğundur. Ən qısa dalğalı şüalanma (γ -şüalanma) nüvə proseslərinə, spektrin ultrabənövşəyi və görünən sahəsindəki elektromaqnit şüalanma valent elektronlarının kvan keçidlərinə, infraqırmızı şüalanma molekulun fırlanmasına, radioşüalanma isə elektronların və nüvənin spin keçidinə uyğundur. Atom və molekulların elektronlarının kvant keçidləri rentgen şüalanma ilə nəticələnir.

Öyrənilən elektromaqnit dalğalarının diapazonlarına görə qamma-spektroskopiya, rentgen, optiki və radiospektroskopiyanı bir-birindən fərqləndirirlər.

Qamma spektroskopiya. Qamma-spektroskopiya atom nüvələri tərəfindən γ - kvantların rezonans udulması effektinə əsaslanır (Messbauer effekti). Nüvələrin radioaktiv parçalanması nəticəsində həyəcanlanmış izotoplar əmələ gəlir. Onların əsas hala keçməsi γ - şüalanma ilə nəticələnir. Həyəcanlanmamış atom nüvələri öz növbəsində γ - şüaları udaraq həyəcanlanmış hala keçə bilər. γ - şüaların mənbəyi və qəbuledicisi müxtəlif birləşmələrdə yerləşdikdə, γ - şüaların rezonans udulması müşahidə edilmir. Bu onunla izah olunur ki, nüvə keçidlərinin enerjisi nüvə ətrafındakı elektron sıxlığının paylanmasından asılıdır, yəni birləşmənin növündən asılı olaraq nüvə keçidlərini həyəcanlandırmaq üçün müxtəlif enerji tələb olunur.

Optiki keçidlərdən fərqli olaraq nüvə keçidlərinə uyğun gələn şüalanmanın enerjisi çox böyükdür. Ona görə də γ - şüanı buraxan və ya onu udan nüvə güclü təpməyə məruz qalır. Bu səbəbdən sərbəst (qaz şəklində) nüvələrdə rezonans buraxma və ya udma hadisəsi pozulur. Təpməsiz rezonans buraxma və ya udma hadisəsini müşahidə etmək üçün ilk dəfə Messbauer təklif etmişdir ki, şüaburaxan və udan nüvələr kristallik bərk cisim daxilində yerləşdirilsin. Lakin bu halda belə rezonansın qismən pozulması baş verə bilər. Buna səbəb şüaburaxan və şüaudan nüvələrin atom əhatələrinin həmişə eyni olmamasıdır. Rezonansı tam təmin etmək üçün Dopler effektindən istifadə etmək olar (Dopler effekti dedikdə, şüa mənbəyinin və ya qəbuledicinin nisbi hərəkəti nəticəsində şüanın tezliyinin dəyişməsi başa düşülür). Bu məqsədlə şüaburaxan və ya şüaudan nüvələrdən hər hansı biri müəyyən qanunla dəyişən sürətlə hərəkət etdirilməlidir. Sürətin müəyyən qiymətində rezonans udulma başlayır, yəni Messbauer effekti müşahidə edilir. Messbauer effekti o izotoplar üçün müşahidə edilir ki, onlarda γ - şüalanma ilə nəticələnən nüvə keçidləri mümkün olsun.

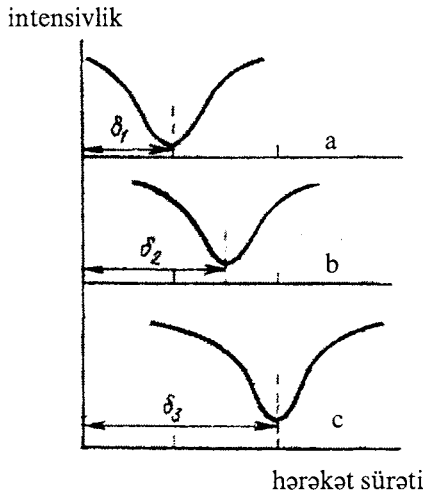
γ - Uzmanı tədqiq etmək üçün qurğu (şəkil 4.12) şüalanma mənbəyi konteynerindən (1), tədqiq olunan nümunə konteynerindən (2) və uducu daxilindən keçən γ - şüalanmanın qəbuledicisindən (3) ibarətdir.



Şəkil 4.12. γ - Udmannı tədqiq edən qurğunun sxemi

4.13-cü şəkildə qalayın bəzi birləşmələrinin γ - rezonans udma spektrləri göstərilir. Absis oxunda γ - şüalanma mənbəyinin hərəkət sürəti, ordinat oxunda isə uducu üzərindən keçən şüalanmanın nisbi intensivliyi göstərilir. Spekrin tipini və hərəkət sürətini müqayisə etdikdə belə nəticəyə gəlmək olar ki, SnI_4 - SnBr_4 - SnCl_4 sırasında qalay atomunun həyəcanlanma dərəcəsi, yəni rabitənin ionlaşma dərəcəsi artır.

Beləliklə, γ - spektroskopiya birləşmədə elektron sıxlığının paylanması və eləcə də birləşmənin quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir.



Şəkil 4.13. SnI_4 (a), SnBr_4 (b), SnCl_4 (c) γ -rezonans udma spektrləri. Rezonans şüalanma mənbəyi ^{119}Sn –dur (SnO_2 birləşməsində)

Radiospektroskopiya. Radiospektroskopiya üsullarından nüvə maqnit rezonansı (NMR) və elektron paramaqnit rezonansının (EPR) əhəmiyyəti böyükdür.

NMR – nı 1946-cı ildə amerika fizikləri Persel və Blox, EPR hadisəsini isə 1944-cü ildə Kazanda E.K.Zavoyski kəşf etmişlər. Bu üsullar güclü maqnit sahəsində yerləşdirilən maddələrdə nüvənin, yaxud elektronun spinin dəyişməsinə əsaslanır. Tədqiqatın nəticəsi udma əyriləri şəklində göstərilir. Udma əyrisinin ən yüksək nöqtələrinin forma və vəziyyətini analiz etməklə birləşmənin quruluşu haqqında fikir yürütmək mümkündür. EPR üsulundan paramaqnit maddələrin tədqiqi zamanı istifadə olunur. Bu üsulla məhlulda sərbəst radikalları və ionları aşkar edir, kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin xarakterini müəyyənləşdirirlər. EPR metodundan istifadə etməklə kimyəvi reaksiyaların mexanizmini də öyrənirlər.

Rentgen spektroskopiya. Rentgen şüalanması atomların daxili elektronlarının kvant keçidləri nəticəsində əmələ gəlir. Bu maddənin yüksək enerjili elektronlarının rentgen şüalanması nəticəsində mümkün olur. Nəticədə, elektronların daxili təbəqədən qopması baş verir. Elektronlardan azad olunmuş təbəqəyə nüvədən daha uzaq təbəqədə yerləşən elektronlar keçir və bu da rentgen şüaları kvantlarının ayrılması ilə müşahidə olunur (şəkil 4.14).

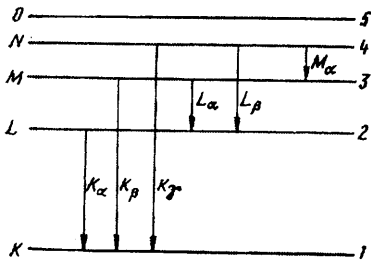
Rentgen şüalanma atomun quruluşundan asılıdır. Belə ki, müxtəlif element atomları elektronlarının kvant keçidləri enerjiyə görə fərqlənir. Bu asılılıq Mozli qanunu ilə ifadə olunur (şəkil 4.15). *Dalğa uzunluğunun tərs qiymətinin kvadrat kökü, elementlərin sıra nömrəsindən xətti asılıdır.*

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - b)$$

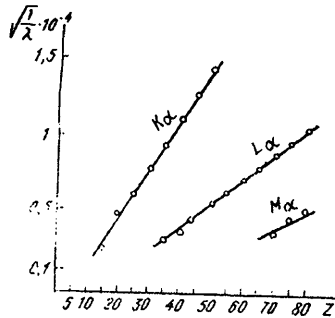
burada: λ - dalğa uzunluğu; z - elementin sıra nömrəsi; a və b isə rentgen şüalanmada analogi xətlər (məsələn, K_a , L_a , M_a) üçün sabitlərdir.

Mürəkkəb tərkibli maddələrdə elementləri vəsfi və miqdari təyin etmək üçün rentgen spektral analiz böyük əhəmiyyətə malikdir. Bu üsul atomların effektiv yükünü və bununla da birləşmədə kimyəvi rabitənin təbiətini təyin etməyə imkan verir. Bu məqsədlə sərbəst atomların və

seriya



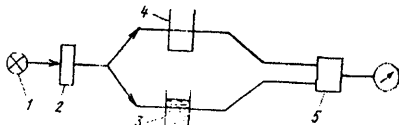
Şəkil 4.14. Rentgen spektrlərinin əmələgəlmə sxemi. n baş kvant ədədidir



Şəkil 4.15. Rentgen şüalanmada dalğa uzunluğunun elementin sıra nömrəsindən asılılığı

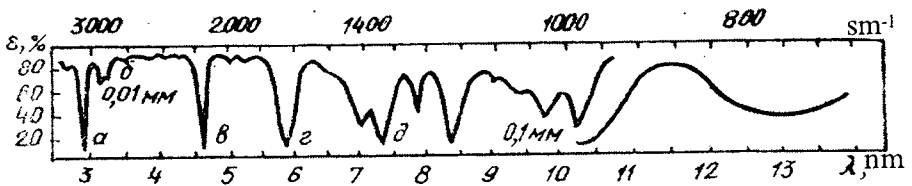
onların birləşmələrinin rentgen spektr xətləri müqayisə olunur. Əgər atom birləşmədə effektiv yükə (δ) malikdirsə, onda ona uyğun gələn spektrin xətləri sərbəst atomun spektr xətlərinə nisbətən yerini dəyişmiş olur. Spektr xətlərinin yerdəyişməsinə görə uyğun hesablama üsulları ilə effektiv yük təyin olunur.

Optiki və infraqırmızı spektroskopiya. Molekulların spektrləri atom spektrlərinə nisbətən xeyli mürəkkəbdir və onlar ayrı-ayrı xətlərdən deyil, sahələrdən ibarətdir. Molekulyar spektrlərin mürəkkəbliyinə səbəb, molekulda elektronların nüvəyə nəzərən hərəkəti ilə yanaşı olaraq, nüvələrin rəqsi və molekulun fırlanma hərəkətinə malik olmasıdır. Bu üç hərəkət növünə (kvant keçidlərinə) elektron, rəqsi və fırlanma spektrləri uyğundur. Elektron keçidlərinin enerji dəyişməsi (1-100 eV) öz əksini spektrin görünən və ultrabənövşəyi sahələrində tapır. İnfraqırmızı sahədə şüalanmaya rəqs keçidləri enerjisi (10^{-1} - 10^{-2} eV) uyğundur. Ən kiçik enerjiyə (10^{-3} - 10^{-5} eV) isə molekulların fırlanma keçidləri malikdir. 4.16-cı şəkildə spektral cihazın sxemi göstərilmişdir:



Şəkil 4.16. Spektral cihazın sxemi

İşıq şüasını spektrə ayırmaq üçün o, monoxromatora (2) istiqamətləndirilir. Müəyyən dalğa uzunluqlu monoxromatik şüa dəstələri əvvəlcə boş, yaxud içərisində həlledici olan küvetə (3), sonra isə tədqiq olunan maddə ilə doldurulan küvetə (4) buraxılır. Hər iki şüa dəstəsi qəbulediciyə (5) düşür və intensivliklərinə görə müqayisə olunur. Bu əməliyyat ölçünün bütün intervalında müxtəlif uzunluğa malik dalğalar üçün təkrar olunur və alınan nəticələrə əsasən əyri qurulur. Absis oxunda dalğa ədədi, yaxud dalğa uzunluğu ilə ifadə olunmuş enerji kvantının qiyməti, ordinat oxunda isə verilən enerjiyə uyğun udulan, yaxud buraxılan işığın miqdarı qeyd olunur. 4.17-ci şəkildə butinonun infraqırmızı spektri göstərilmişdir:



Şəkil 4.17. Butinonun infraqırmızı spektri

İnfraqırmızı şüaların köməyi ilə molekulların rəqsi spektri öyrənilir. Molekulda kimyəvi rabitənin möhkəmliyi N/m ilə ifadə olunan qüvvə sabiti (K) ilə xarakterizə olunur. Atomlar ya kimyəvi rabitənin uzununa istiqamətində, ya da valent bucaqlarının dəyişməsi hesabına tərpənə bilər. Valent rəqsi tezliyini nəzərə almaqla, qüvvə sabitini hesablamaq olar. Axırıncılar birləşən atomların təbiətindən və rabitənin doymamışlığından asılıdır. Belə ki, birqat rabitəsi olan molekullara nisbətən, ikiqat və üçqat rabitəsi olan molekullarda qüvvə sabitinin qiyməti sabit olur.

Naməlum birləşmənin İQ-spektrində atom qruplarına ($=C=O$, $-OH$, $-SH$, $-COOH$, $-CHO$, $-SO_3H$ və s.) uyğun xətlərin olması onun quruluşu və tərkibi haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

Fırlanma keçidlərinin enerjisi molekulların kütləsi və formasından asılıdır. Odur ki, fırlanma spektrinin tədqiqi hesabına molekulun fəza quruluşu, nüvələrarası məsafəsi və eləcə də valent bucağı haqqında nəticə çıxarmaq olar.

4.5. Maddələrin maqnit və elektrik sahəsinə münasibətinin tədqiqi

Xarici maqnit sahəsinə olan münasibətinə görə diamagnet və paramagnet maddələri fərqləndirirlər. Diamagnet maddələr maqnit qüvvə xətlərinə qarşı vakuuma nisbətən daha çox müqavimət göstərir, ona görə də onlar xarici maqnit sahəsi tərəfindən itələnilir. Paramagnet maddələr isə əksinə, maqnit sahəsi tərəfindən cəzb olunur. Güclü maqnit qütbləri arasında yerləşdirilən diamagnet maddələr sahənin qüvvə xətlərinə perpendikulyar, paramagnet maddələr isə qüvvə xətləri boyunca istiqamətlənir. Dia-və para-magnet maddələrin özlərini belə aparması onların daxili maqnit sahələrinin müxtəlif xarakterli olmasıdır. Məlum olduğu kimi, elektronların öz oxu ətrafında fırlanması maqnit sahəsi əmələ gətirir və bu spin maqnit momenti ilə xarakterizə olunur. Əgər maddədə elektronların maqnit sahəsi qarşılıqlı qapanıbsa və onların momentlərinin cəmi sıfırırsa, onda maddə diamagnetdir. Əksinə, elektronların maqnit sahələri kompensasiya olunursa və maddə xüsusi maqnit momentinə malikdirsə, onda maddə paramagnetdir. Məsələn, hidrogen atomu paramagnet, molekulu isə diamagnetdir.

Maddələrin maqnit xassələrinin öyrənilməsi, onlarda qoşalaşmamış elektronların sayını və orbitallarda elektronların paylanmasını təyin etməyə imkan verir.

V fəsil . Kimyəvi proseslərdə enerji hadisələri və reaksiyaların getmə mümkünlüyü

5.1. Termodinamika. Termodinamikanın birinci qanunu

Termodinamika-fiziki və kimyəvi proseslər nəticəsində əmələ gələn enerjinin formalarından, onların bir-birinə çevrilməsindən, eləcə də istilik ilə iş arasında mövcud olan qarşılıqlı əlaqədən bəhs edən elmdir.

Termodinamika üç qanuna əsaslanmaqla yanaşı texniki, fiziki və kimyəvi hissələrdən ibarətdir. Texniki termodinamika iş ilə istiliyin, fiziki termodinamika isə fiziki proseslərdə əmələ gələn enerji formalarının qarşılıqlı çevrilməsini öyrənir. Kimyəvi termodinamikanın nəzəri əsasını termodinamikanın birinci, ikinci və üçüncü qanunları

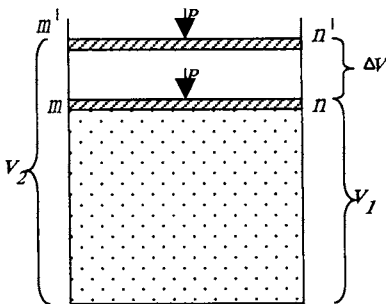
təşkil edir. Termodinamikanın birinci qanunu ümumi şəkildə ilk dəfə 1646-cı ildə Dekart və sonralar Lomonosov tərəfindən verilmiş, XIX əsrin 40-cı illərində isə R.Mayer, H.Helmholts, D.Coul və E.Lens tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Enerjinin saxlanması qanununa görə enerji itmir və heç nədən yaranmır, yalnız ekvivalent nisbətdə bir formadan başqa formaya keçir. Deməli, təcrid olunmuş sistemdə enerji növlərinin cəmi sabit kəmiyyətdir. Enerjinin keçid formalarından biri də iş olduğuna görə enerji sərf edilmədən iş görülməz. Bir sözlə, birinci növ daimi mühərrik əldə etmək mümkün deyil.

Termodinamikanın birinci qanunu enerjinin saxlanması qanununun xüsusi halıdır. Tutaq ki, silindrə porşenin m -n səviyyəsi qədər hər hansı bir qaz doldurulmuşdur (şəkil 5.1). Silindrə xaricdən Q qədər istilik verdikdə qaz qızır və sistemin daxili enerjisi artır ($U_2 - U_1 = \Delta U$). Bununla yanaşı qazın həcmi ΔV qədər genişlənir ($V_2 - V_1 = \Delta V$) və porşeni $m_1 n_1$ səviyyəsinə qaldıraraq A qədər iş görür. Deməli, sistemə verilən istiliyin bir hissəsi onun daxili enerjisinin artmasına, bir hissəsi isə xarici qüvvələrə qarşı görülmüş işə sərf olunur:

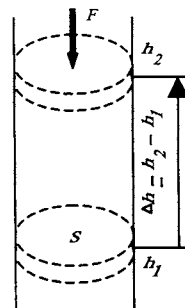
$$Q = \Delta U + A$$

Tənlik bu şəkildə enerjinin saxlanması qanununu ifadə edir. Onu aşağıdakı kimi də göstərmək olar:

$$\Delta U = Q - A$$



Şəkil 5.1. Sistemin həcmi enerjisinin dəyişməsi



Şəkil 5.2. Qazın genişlənməsi zamanı görülmüş iş

Xarici qüvvəyə qarşı görülmən işi aşağıdakı təcrübə ilə təyin etmək olar. Tutaq ki, porşenli silindrdə bir mol atom sink sulfat turşusunda həll olur. Reaksiyadan ayrılan hidrogenin hesabına həcm dəyişir (şəkil 5.2). Sink tam həll olduqdan sonra təzyiqin sabit qalması üçün porşen əvvəlki h_1 səviyyəsindən, h_2 səviyyəsinə qədər ($h_2 - h_1 = \Delta h$) qalxır ki, bu da onun xarici təzyiq qüvvəsinə (F) qarşı gördüyü işdir:

$$A = F \cdot \Delta h$$

En kəsiyi S olan porşenin dəf etdiyi xarici təzyiqi P ilə işarə etsək, onda $F = PS$ olar. Qüvvənin bu qiymətini yuxarıda göstərilən tənlikdə yerinə yazsaq, porşenin gördüyü işi $A = PS \cdot \Delta h$ tənliyi ilə göstərmək olar.

$S \cdot \Delta h$ hasili həcm dəyişikliyindən (ΔV) ibarət olduğuna görə $A = P \cdot \Delta V$ olar. Odur ki, kimyəvi reaksiyalar üçün iş dedikdə, həcmnin dəyişməsi nəticəsində xarici təzyiqə qarşı görülmən iş nəzərdə tutulur. Bu işə sistemin həcm dəyişikliyi ilə təzyiqin hasilindən ibarətdir:

$$A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$$

$\Delta U = Q - A$ tənliyində A -nın qiymətini yerinə yazsaq, $\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$ olar.

Sonuncu tənlik termodinamikanın birinci qanununun riyazi ifadəsidir. Bu qanun aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi sistemə verilən istiliklə sistemin xarici qüvvəyə qarşı gördüyü iş arasındakı fərqə bərabərdir.

Beləliklə, termodinamikanın birinci qanunu, enerjinin saxlanması qanunu əsasında sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi ilə istilik enerjisi və sistemin xarici qüvvəyə qarşı gördüyü iş arasında əlaqə yaradır. Termodinamikanın tədqiqat obyekti sistemdir. Xarici mühitdən izolə olunmuş və bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan maddələr birliyinə sistem deyilir. Sistem fazalardan ibarətdir. Sistemin bir-birindən ayrılma səthi ilə məhdudlanan, həmçinin tərkib və xassələri eyni olan homogen hissəsinə faza deyilir.

Sistemlər homogen və heterogen olur. Homogen eynicinsli, heterogen müxtəlifcinsli deməkdir. Bir fazalı sistemlər homogen, iki və daha çox fazalı sistemlər isə heterogen sistemlər adlanır. Məsələn, suda tam həll olmuş duz məhlulu homogen sistemdir, çünki bir fazadan ibarətdir. Duz kristalları olan doymuş məhlul isə heterogen sistemdir. Bu halda sistem iki fazadan – bərk və maye fazalardan ibarət olur.

Termodinamikada üç cür sistem fərqləndirilir:

1. Təcrid olunmuş termodinamik sistem. Ətraf mühitlə enerji və maddələr mübadiləsində olmayan bir və ya bir neçə maddələr məcmuuna təcrid olunmuş termodinamik sistem deyilir.

2. Qapalı sistem. Ətraf mühitlə enerji mübadiləsində olan, lakin maddələr mübadiləsində olmayan sistem qapalı sistem adlanır.

3. Açıq sistem. Ətraf mühitlə enerji və maddələr mübadiləsi mümkün olan sistemə açıq sistem deyilir.

Termodinamik sistemin daxili enerjisi dedikdə, sistemi təşkil edən hissəciklərin (atom, molekul, elektron, nüvə və s.) kinetik və potensial enerjisi nəzərdə tutulur. Daxili enerji molekulların irəliləmə və fırlanma hərəkətindən, atom və atom qruplarının molekul daxilindəki rəqsi hərəkətindən, elektronların hərəkətindən irəli gələn enerjiden və nüvə enerjisindən ibarətdir. Kinetik enerji hissəciklərin xaosik hərəkəti nəticəsində əmələ gəlir və bilavasitə sistemin temperaturu ilə əlaqədardır.

Heterogen sistemlərdə səth enerji də potensial enerji rolunu oynayır. Buraya atom və molekullar arasındakı cəzbətmə və dəfətmə qüvvələrindən irəli gələn enerji daxildir.

Termodinamik sistemin daxili enerjisinə cismin kinetik və potensial enerjisi daxil edilmir. Daxili enerji bir cisimdən başqasına istilik və ya iş formasında ötürülə bilər ki, bu da uyğun olaraq hissəciklərin toqunması nəticəsində, yaxud qüvvə təsiri altında mümkün olur. Sistemin daxili enerjisi hal funksiyasıdır. Yəni daxili enerji prosesin aralıq mərhələlərindən asılı olmayıb, sistemin ilk və son fiziki halından asılıdır.

Prosesin bir neçə keçid mərhələlərindən sonra termodinamik sistemin ilkin hala qayıtmasına dairəvi proses, yaxud tsikl deyilir.

Termodinamikada sistemin halını xarakterizə etmək üçün bir sıra kəmiyyətlərdən-təzyiq (P), həcm (V), temperatur (T), kütlə (m) və enerjiden (U) istifadə olunur.

Sistemin bir haldan digər hala keçməsi şəraitindən asılı olaraq, sabit temperatur ($T=\text{const}$), sabit təzyiq ($P=\text{const}$) və sabit həcmdə ($V=\text{const}$) gedən proseslər uyğun olaraq izotermik, izobarik və izoxorik proseslər adlanır. Kimyəvi proseslər əksər hallarda atmosfer təzyiqində və otaq temperaturunda, yəni izobarik- izotermik şəraitdə aparılır.

5.2. Termokimya. Reaksiyanın istilik effekti. Entalpiya

Maddələrin əsas xassələrindən biri də onların daxili enerji ehtiyatına malik olmasıdır. Lakin reaksiya üçün götürülən maddələrin daxili enerjisi, reaksiya nəticəsində alınan maddələrin daxili enerjisindən fərqli olduğu üçün kimyəvi proseslər istiliyin udulması və ya xaric olması ilə gedir. Maddələrin aqrekat halının dəyişməsi, allotropik şəkildəyişməsi, həll olması və s. hallarda da eyni hadisə baş verir.

İstiliyin ayrılması ilə gedən reaksiyalara ekzotermik, udulması ilə gedən reaksiyalara isə endotermik reaksiyalar deyilir (ekzo – xaricə, endo – daxilə deməkdir). Kimyanın reaksiyaların istilik hadisələrini öyrənən xüsusi bölməsi termokimya adlanır.

Reaksiya zamanı udulan və ya xaric olan istilik miqdarına reaksiyanın istilik effekti deyilir. İstilik effekti kC-la ölçülür və maddənin aqrekat halından asılıdır. Odur ki, reaksiyanın tənliyini tərtib etdikdə iştirak edən maddələrin fiziki halı da nəzərə alınmalı və onların formulları , yaxud kimyəvi işarələri yanında indeks şəklində göstərməlidir. Məsələn, bərk (b), maye (m), qaz(q), kristal (k).

Sabit təzyiqdə gedən kimyəvi reaksiyalarda görülən iş təzyiq ilə həcm dəyişikliyi hasilinə bərabərdir:

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

burada : V_2 və V_1 uyğun olaraq reaksiyanın son məhsullarının və ilkin maddələrinin həcmidir. Göstərilən şəraitdə sistemə verilən istilik aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$U + PV$ cəmini H ilə əvəz etsək, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ olar. Burada H sistemin sabit təzyiqdə istilik effektini xarakterizə edən kəmiyyət olub entalpiya adlanır. Sonuncu ifadədən belə nəticə çıxarmaq olar ki, izobar prosesdə reaksiya məhsullarının entalpiya dəyişikliyi udulan və ya xaric olan istilik miqdarına bərabərdir. Başqa sözlə desək, sabit təzyiqdə sistem tərəfindən udulan istilik sistemin entalpiyasının artmasına səbəb olur. Deməli, entalpiya anlayışı da daxili enerji kimi hal funksiyasıdır, enerji ölçüsüdür. Yəni onun dəyişməsi prosesin keçid yolundan asılı olmayıb, prosesdə iştirak edən maddələrin ilk və son aqrekat hallarından asılıdır. Aydındır ki, proses sabit həcmdə aparılırsa, yəni $V_2 - V_1 = 0$ olarsa, sistem tərəfindən iş görülməyəcək və

sistemə verilən istilik isə onun daxili enerjisinin artmasına sərf olunacaqdır. Odur ki, $Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$ yazıla bilər.

Deməli, sabit həcmdə aparılan reaksiyalarda sərf edilən və ya udulan istilik sistemin daxili enerjisinin dəyişməsinə səbəb olacaqdır.

Beləliklə, izoxor prosesdə sistemin halı onun daxili enerjisi ($Q_v = \Delta U$) ilə, izobar prosesdə isə entalpiya ($Q_p = \Delta H$) ilə xarakterizə edilir. Sistemin daxili enerjisi ölçmək mümkün olmadığı kimi, entalpiyanın mütləq qiymətini də ölçmək mümkün deyil. Odur ki, təcrübədə entalpiyanın dəyişməsi, yəni ΔH -in qiyməti ölçülür. $P = \text{const}$ olduqda, sistemin daxili enerjisi anlayışı əvəzinə, adətən, entalpiya anlayışından istifadə olunur. Kimyəvi reaksiyaların istilik effekti ilə entalpiya arasında müəyyən əlaqə vardır. İzobar prosedə istiliyin ayrılması sistemin daxili enerjisinin, yəni entalpiyanın azalmasına səbəb olur. Bu dəyişiklik $-\Delta H$ ilə işarə edilir. Əksinə, həmin şəraitdə istiliyin udulması entalpiyanın artmasına səbəb olur və $+\Delta H$ ilə göstərilir. Deməli, entalpiyanın dəyişməsi, kimyəvi reaksiyanın əks işarə ilə göstərilən istilik effektinə bərabərdir:

$$\Delta H = -Q \text{ və ya } Q = -\Delta H$$

İstilik effektilə müşayiət olunan reaksiyalara termokimyəvi reaksiyalar deyilir. Belə reaksiyalar istilik effektini və birləşmənin fiziki halını göstərən termokimyəvi tənliklə ifadə olunur.

Termodinamikada qəbul edildiyi kimi, hazırda istilik effekti ekzotermik reaksiyalarda mənfi, endotermik reaksiyalarda isə müsbət işarə ilə göstərilir. Məsələn, qrafitin oksigendə yanma prosesi ekzotermikdir. Prosesdə 393,5 kC istilik ayrılır.

Bir qayda olaraq ayrılan və ya sərf edilən istilik miqdarı əks işarə ilə tənliyin sağ tərəfində göstərilir və prosesin termokimyəvi tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:



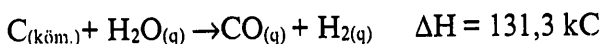
Reaksiyanı termodinamik tənlik şəklində göstərdikdə istilik effekti (ΔH) tənlikdən kənarda yazılır.



Endotermik proseslərdə isə istilik udulduğu üçün sistemin enerjisi artır. Məsələn:



və ya



İstilik effekti entalpiya anlayışı ilə ifadə olunduğundan termokimyəvi prosesləri, adətən, termodinamik tənliklər şəklində göstərirlər.

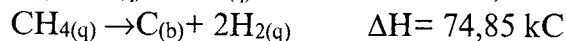
5.3. Termokimyayın əsas qanunları

Termokimyayın birinci qanunu 1784-cü ildə Lavuazye-Laplas tərəfindən verilmişdir. Bu qanun aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Kimyəvi birləşmələrin əmələgəlmə entalpiyası əks işarə ilə onun parçalanma entalpiyasına bərabərdir.

$$\Delta H_{\text{əmələgəlmə}} = - \Delta H_{\text{parçalanma}}$$

Məsələn, karbonla hidrogenin birləşməsindən bir mol metanın əmələ gəlməsi prosesində 74,85 kC istilik ayrılırsa, onun parçalanmasına da eyni miqdarda istilik sərf edilməlidir:



Lavuazye-Laplas qanunu kimyəvi birləşmələrin mürəkkəb maddələrdən əmələ gəlməsi hallarına da tətbiq edilir. Məsələn, litium-karbonat Li_2O və CO_2 maddələrdən əmələ gəldikdə 226,8 kC istilik ayrılırsa, onun parçalanması üçün bir o qədər istilik sərf etmək lazımdır. Göründüyü kimi, Lavuazye-Laplas qanunu enerjinin saxlanması qanununun xüsusi halıdır.

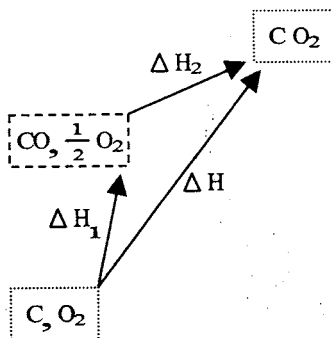
Qeyd etmək lazımdır ki, istiliyin ayrılması ilə əmələ gələn birləşmələr (məsələn, CO_2 , H_2O və s.) adi şəraitdə istiliyin sərf edilməsi ilə alınan birləşmələrə (məsələn, C_2H_2 , H_2O_2 və s.) nisbətən daha davamlı olur. Ayrılan istiliyin miqdarı çox olduqca maddənin davamlılığı da artır.

Termokimyayın ikinci və əsas qanunu 1840-cı ildə rus alimi Q.Hess tərəfindən verilmişdir:

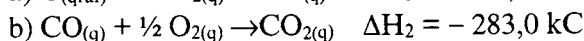
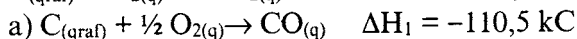
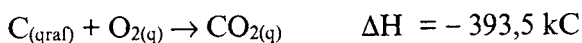
Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti (entalpiyanın dəyişməsi) prosesin ayrı-ayrı mərhələlərindən asılı olmayıb, reaksiyaya daxil olan ilkin və son maddələrin təbiətindən və fiziki halından asılıdır.

Hess qanunu ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının temperaturu $T = \text{const}$ olmaq şərtilə sabit həcmdə ($V = \text{const}$) və ya sabit təzyiqdə ($P = \text{const}$) gedən proseslər üçün doğrudur.

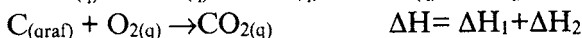
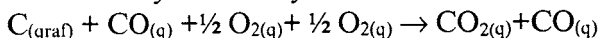
Hess qanununu qrafitin karbon-dioksida qədər oksidləşməsi prosesində izah edək. Prosesi birbaşa və ya iki mərhələdə aparmaq olar (şəkil 5.3).



Şəkil 5.3. Qrafitdən karbon -dioksidin müxtəlif mərhələlərlə alınması sxemi



Verilmiş termokimyəvi tənlikləri tərəf - tərəfə toplayıb sadələşdirdikdən sonra yekun tənliyi alınır:

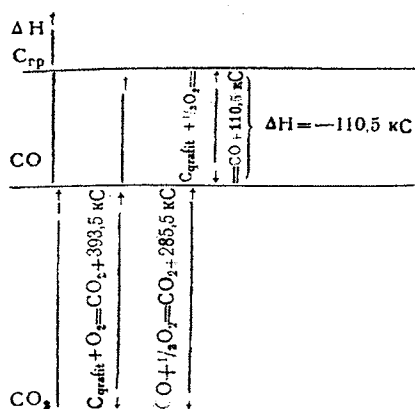


Yekun tənlik karbon qazının birbaşa alındığı tənliyin eyni olduğundan həmin reaksiyaların istilik effektləri də bərabər olmalıdır, yəni $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Deməli, mərhələlərlə gedən proseslərin istilik effektlərinin cəmi birbaşa gedən proseslərin istilik effektinə bərabərdir. Buna görə də entalpiyaların qiymətinə əsasən, tənliyin hər iki tərəfi eyni alınır:

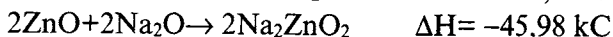
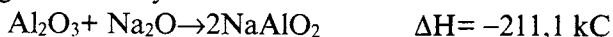
$$-393,5 \text{ kC/mol} = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ kC/mol}$$

Hesablamanın nəticəsindən göründüyü kimi, reaksiyaların istilik effekti onların keçdiyi mərhələlərdən asılı deyildir. Tənlikdən istifadə etməklə karbon -monooksidin entalpiyasını hesablamaq olar. Prosesin qrafiki ifadəsi 5.4-cü şəkildə göstərilir.



Şəkil 5.4. Karbon -monooksidin əmələgəlmə istiliyinin qrafiki üsulla hesablanması

Hess qanunu istilik effektinin əmələ gəlməsi ilə gedən kimyəvi reaksiyalar üçün doğrudur. Bu qanun əsasında kimyəvi reaksiyaların istilik effekti ilə yanaşı, kimyəvi rəbitənin enerjisini, həllolma istiliyini, texnoloji proseslərin istilik balansını, faza keçidlərinin (buxarlanma, kondensləşmə, qovma) istilik effektini və s. təyin etmək olur. İstilik effektinin qiymətinə əsasən, oksidlərin kimyəvi xarakterini də müqayisə etmək mümkündür. Bunu Al_2O_3 və ZnO amfoter oksidləri ilə Na_2O arasında gedən reaksiyalarla izah edək:



Göstərilən hər iki reaksiyada alınan maddə mollarının sayca eyni olmasına baxmayaraq, prosesin istilik effekti ikinci halda xeyli kiçik olur. Bu hal sink-oksidi əsas xassəsinin alüminium-oksidiyə nisbətən daha üstün olması ilə izah edilir. Hess qanunundan aşağıdakı nəticələr çıxır:

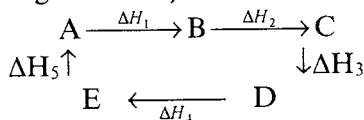
1. *Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti reaksiya məhsullarının əmələgəlmə entalpiyaları cəmi ilə ilkin maddələrin əmələgəlmə entalpiyaları cəminin fərqinə bərabərdir:*

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{\text{məh.}}^0 - \sum m \Delta H_{\text{ilk}}^0$$

burada: n və m - stexiometrik əmsallardır.

2. *Dövri proseslərin (ardıcıl mərhələlərlə gedərək sistemin başlanğıc halına qaytaran reaksiyalar) istilik effektlərinin cəbri cəmi sıfıra bərabərdir.*

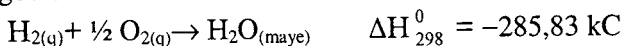
Tutaq ki, A maddəsi aşağıdakı sxem üzrə müxtəlif maddələrə çevrilərək yenidən başlanğıc hala keçir:



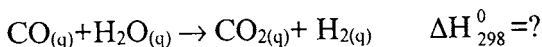
Belə ardıcıl mərhələlərlə gedərək başlanğıc hala qayıdan dövri proseslərin istilik effektlərinin cəmi sıfır olur:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 0$$

Bəsit maddələrdən bir mol mürəkkəb maddənin əmələ gəlməsi reaksiyasında ayrılan və ya udulan istilik miqdarına maddənin əmələgəlmə istiliyi deyilir. Əmələgəlmə istiliyi maddənin bir moluna aid edildiyi üçün termokimyəvi və termodinamik tənliklərdə əmsalları kəsr şəklində də göstərmək olar.



Tərifdən aydın olur ki, reaksiyanın istilik effekti əslində maddənin əmələgəlmə entalpiyasından ibarətdir. Əmələgəlmə entalpiyası temperaturdan və təzyiqdən asılı olduğu üçün onun $P=1 \text{ atm}$ və $t=25^\circ\text{C}$ standart şəraitdə ölçülməsi qəbul olunmuşdur. Hazırda standart əmələgəlmə entalpiyası 4000-dən çox maddə üçün məlumdur. Onlardan bəzilərinin qiyməti 5.1-ci cədvəldə verilir. Bəsit maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyası şərti olaraq sıfır qəbul edilir. Standart əmələgəlmə entalpiyası ΔH_{298}^0 ilə işarə edilir. Cədvəldən istifadə edərək aşağıdakı tənlik üzrə gedən reaksiyanın istilik effektini hesablayaq:



Hess qanunundan çıxan nəticəyə əsasən yazmaq olar:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{\text{CO}_2(\text{q})}^0 + \Delta H_{\text{H}_2(\text{q})}^0) - (\Delta H_{\text{CO}(\text{q})}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{q})}^0) = (-393,5 + 0) - \\ &- (-110,5 - 241,82) = -393,5 + 352,32 = -41,18 \text{ kC} \end{aligned}$$

Cədvəl 5.1

Bəzi maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyası

Maddə	ΔH_{298}^0 , kC/mol	Maddə	ΔH_{298}^0 , kC/mol
$Al_2O_{3(k)}$	-1676	$H_2O_{(m)}$	-285,83
$Al_2(SO_4)_{3(k)}$	-3442,2	$H_2O_{(k)}$	-291,85
$C_{(almaz)}$	1,828	$H_2SO_{4(m)}$	-814,2
$CH_{4(q)}$	-74,86	$KCl_{(k)}$	-435,9
$CO_{(q)}$	-110,5	$KClO_{3(k)}$	-391,2
$CO_{2(q)}$	-393,5	$KNO_{3(k)}$	-493,2
$CaCO_{3(k)}$	-1206,9	$KOH_{(k)}$	-425,8
$CaCl_{2(k)}$	-795,0	$MgSO_{4(k)}$	-1301,4
$CaF_{2(k)}$	-1220,5	$MgSO_4 \cdot 7$	-3384
$CaO_{(k)}$	-635,5	$H_2O_{(k)}$	90,25
$Ca(OH)_{2(k)}$	-986,8	$NO_{(q)}$	33
$HBr_{(q)}$	-34,1	$NO_{2(q)}$	-411,1
$HCl_{(q)}$	-92,8	$NaCl_{(k)}$	-425,6
$HF_{(q)}$	-270,9	$NaOH_{(k)}$	-1384,6
$HI_{(q)}$	26,6	$Na_2SO_{4(k)}$	-296,9
$H_3N_{(q)}$	-46,19	$SO_{2(q)}$	-396,1
$HNO_{3(m)}$	-174,3	$SO_{3(q)}$	-439,0
$H_2O_{(q)}$	-241,82	$SO_{3(m)}$	-350,6
		$ZnO_{(k)}$	

Reaksiyanın istilik effektini maddələrin yanma istiliyinə görə də təyin etmək olar. Bununla əlaqədar olaraq Hess qanunundan aşağıdakı üçüncü nəticə çıxır:

Reaksiyanın istilik effekti ilkin maddələrin yanma istiliklərinin cəmi ilə məhsulların yanma istilikləri cəminin fərqinə bərabərdir. Yanma istiliyinə görə reaksiyanın istilik effekti aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ ilkin} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ məh}$$

Bir mol maddənin tam yanması nəticəsində əmələ gələn istilik miqdarına maddənin yanma istiliyi deyilir. Bəzi üzvi birləşmələrin standart yanma istiliyi 5.2-ci cədvəldə verilmişdir. $P=1$ atm və $t=25^\circ C$ üçün hesablanmış yanma istiliyinə standart yanma istiliyi deyilir.

Bəzi üzvi birləşmələrin standart yanma istiliyi

Maddə	Yanma istiliyi, kJ/mol	Maddə	Yanma istiliyi, kJ/mol
$\text{CH}_4(\text{q})$	890,32	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{m})$	1789,79
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{q})$	1299,6	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{m})$	3267,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{q})$	2220,03	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{m})$	726,64
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{q})$	2058,53	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{m})$	1366,91
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{q})$	2878,38	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{k})$	2815,8

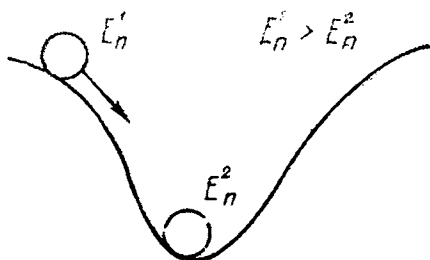
Kimyəvi reaksiyaları xarakterizə etmək üçün onların nə dərəcədə öz-özünə gedə bilməsini (spontan proses) və istiqamətini bilmək lazımdır. Qeyd etmək lazımdır ki, aşağı temperaturda ekzotermik reaksiyaların getməsi ehtimalı daha üstünlük təşkil edir. Bununla yanaşı, bir sıra endotermik proseslərin də öz-özünə baş verməsi mümkündür (məsələn, zülalların Cu^{2+} – ionu ilə kompleks birləşmə əmələ gətirməsi, yaxud su buxarının 1000°C -də oksigenə və hidrogenə parçalanması və s.). Lakin termodinamikanın birinci qanununa və Hess qanununa əsaslanaraq, reaksiyanın öz-özünə gedə bilməsi haqqında fikir yürütmək mümkün deyil. Bu haqda mülahizə yürütmək üçün termodinamikanın ikinci qanunundan istifadə olunur.

5.4. Entropiya

Məlum olan qeyri-üzvi birləşmələrin 90%-dən çoxunun əmələ gəlməsində istilik ayrılır və bununla əlaqədar olaraq entalpiya azalır. Odur ki, maddələrin əksəriyyətinin enerji ehtiyatı onların əmələ gəlməsində iştirak edən bəsit maddələrin enerji ehtiyatından az olur. Öz-özünə gedən bir çox kimyəvi reaksiyalarda da istilik ayrılır.

Qeyd edək ki, kənardan iş sərf edilmədən öz-özünə baş verən proseslərə müsbət, müəyyən iş görməklə aparılan proseslərə isə mənfi proseslər deyilir. Müsbət proseslərə misal olaraq istiliyin isti cisimdən soyuq cismə keçməsinə, osmos və diffuziya hadisələrini, metalların korroziyasını və s. göstərmək olar. Qazın təzyiqinin artırılması, cismin müəyyən hündürlüyə qaldırılması, akkumulyatorun doldurulması və başqaları mənfi proseslərdir.

Kimyəvi proseslərin əksəriyyətinin gedişində istiliyin ayrılmasını əsas tutaraq fransız kimyaçısı M. Bertlo və ingilis kimyaçısı D. Tomsen XIX əsrin ortalarında belə bir prinsip irəli sürmüşlər: «hər hansı kimyəvi proses istiliyin ayrılması ilə getməlidir». Onlar bu ehtimala əsaslanaraq kimyəvi və mexaniki sistemlər arasında müəyyən oxşarlıq tapmağa çalışmışlar. Məlumdur ki, müəyyən hündürlükdə yerləşən cismin, məsələn, kürəciyin potensial enerjisi (E_p) çox olur və o, maili müstəvi ilə aşağı düşdükcə bu enerji azalır (şəkil 5.5).



Şəkil 5.5. Öz-özünə gedən prosesdə potensial enerjinin dəyişməsi

Aydındır ki, kürəciyin geriye qayıtması üçün müəyyən iş sərf edilməlidir. M. Bertlo və D. Tomsen belə hesab edirdilər ki, cismin aşağıya doğru hərəkətində olduğu kimi, kimyəvi reaksiyalar da yalnız enerjinin azalması istiqamətində getməlidir. Lakin külli miqdarda öz-özünə gedən kimyəvi və fiziki proseslər məlumdur. Onlar istiliyin udulması ilə, yəni daxili enerjinin (entalpiyanın) artması ilə gedir. Məsələn, bir sıra duzların suda həll olması, etil spirtindən etilenin alınması, mayelərin buxarlanması endotermik proseslərdir.

Ümumiyyətlə, yüksək temperaturda öz-özünə gedən endotermik proseslər çoxdur. Məsələn, aşağı temperaturda hidrogenlə oksigenin qarşılıqlı təsirindən suyun əmələ gəlməsi nəticəsində istilik ayrılır. Yüksək temperaturda ($\sim 1000^\circ\text{C}$) isə su molekulları parçalanır və bu zaman istilik udulur.

Beləliklə, kimyəvi proseslərin istiqamətini yalnız sistemin daxili enerjisinin azalması və ya artmasına əsasən təyin etmək düzgün olmaz. Başqa sözlə desək, təkə istilik effekti bu və ya digər reaksiyanın öz-

özünə getməsi üçün həmişə əsas amil ola bilməz. Bir tərəfdən sistem nizamlı hala keçməyə (aqreqasiyaya), yəni entalpiyanın azalmasına, digər tərəfdən isə nizamsızlığın artmasına (deaqreqasiyaya) doğru meyl göstərir. Birinci hal temperatur azaldıqda, ikinci hal isə artıqda üstünlük təşkil edir.

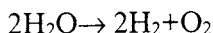
Məlumdur ki, atom, molekul, ion və s. hissəciklərə xas olan xüsusiyyətlərdən biri də onların xotik (nizamsız) hərəkətidir. Məhz buna görə də, hər bir sistem özünün nizamlı quruluş halından nizamsız hala keçməyə daha çox cəhd edir. Sistemin nizamsızlıq ölçüsünü xarakterizə edən kəmiyyət entropiya adlanır və S ilə işarə olunur (entropiya-keçmək, çevrilmək deməkdir). Aydındır ki, sistemi təşkil edən hissəciklərin nizamlı quruluşunu azaldan hər bir proses entropiyanın artmasına səbəb olmalıdır. Belə proseslərə misal olaraq, kristal maddələrin həll olmasını, mayələrin buxarlanmasını, ərimə və süblimasiyasını göstərmək olar. Əksinə kondensləşmə, kristallaşma, həcmnin kiçilməsi ilə gedən reaksiyalar entropiyanın azalmasına səbəb olur.

Entropiya anlayışı da daxili enerji və entalpiya kimi hal funksiyasıdır:

$$\Delta S = \sum \Delta S_{\text{məh}} - \sum \Delta S_{\text{ilk}}$$

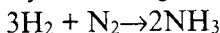
Entropiya da daxili enerji, entalpiya və həcm kimi maddənin miqdarı ilə mütənasib olan xassədir. S , U , H və V additivlik xassəsi daşıyır. Yəni sistemin yekun S , U , H və V -si onu təşkil edən ayrı-ayrı hissəciklərin S , U , H və V -nin cəminə bərabər olur. Nizamsızlıq ölçüsü olan entropiya anlayışını aşağıdakı misallar əsasında izah edək.

Su buxarını yüksək temperaturda parçaladıqda hər iki molekuldan üç molekul əmələ gəlir:



Göstərilən sistemdə entropiya artır və entropiya dəyişikliyi $\Delta S > 0$ olur.

Kimyəvi reaksiyalar əksər hallarda entropiyanın azalması ilə gedir. Məsələn, ammoniyakın elementlərdən sintezində hər dörd mol ilkin maddələrdən iki mol ammoniyak əmələ gəlir:



Bu halda sistemin nizamsızlıq dərəcəsi azaldığı üçün $\Delta S < 0$ olur.

Kimyəvi termodinamikaya görə entropiya maddənin və ya onun formalarından birinin mövcud olması ehtimalının loqarifmik ifadəsidir. Bu asılılıq Bolsman düsturu ilə ifadə olunur:

$$S = K \ln W$$

burada: K - Bolsman sabiti ($K = \frac{R}{N_A}$), W isə sistemin termodinamik

ehtimal halı və ya maddənin, yaxud onun formalarından birinin mövcud olma ehtimalıdır.

Tənlikdəki W kəmiyyətinin mahiyyətini izah edək. Qeyd etmək lazımdır ki, hər hansı maddəni (termodinamik sistemi) ya makro-, ya da mikrohalına əsasən təsvir etmək olar. Makrohala görə maddənin bilavasitə ölçülə bilən xassələri – təzyiqi, temperaturu və həcmi, mikrohalda isə maddəni təşkil edən hər bir hissəciyin fəzadakı vəziyyəti, sürəti, yerdəyişmə istiqaməti, kütləsi və s. göstərilir. Başqa sözlə desək, hissəciyin ani xarakteristikası təsvir edilir. Maddə külli miqdarda hissəciklərdən təşkil olunduğundan, hər bir makrohala uyğun gələn mikrohalların sayı da olduqca çox olur. Çünki maddənin makrohalı (P, V, T) sabit qaldıqda belə hissəciklərin yerdəyişməsi nəticəsində onların fəzadakı vəziyyəti və hərəkət sürəti arasıkəsilmədən dəyişir. Beləliklə, maddənin makrohalına uyğun gələn mikrohalların sayına termodinamik hal deyilir.

Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki, W kəmiyyəti sistemin halının mümkün olan müxtəlifliklərinin sayını göstərir. Termodinamik hal W və təcrid edilmiş sistemin entropiyası S sistemin tarazlığa doğru meyl etməsinin müxtəlif ölçüləridir. Hər iki kəmiyyət sistemin tarazlıq halında maksimum qiymət alır.

Entropiya ilə termodinamik hal arasındakı əlaqəni nəzərdən keçirək. Tutaq ki, bir-biri ilə əlaqəsi olmayan iki sistemin ehtimalı W_1 və W_2 , entropiyası isə uyğun olaraq S_1 və S_2 –dir. Bu halda iki sistemin ümumi entropiyası onların entropiyaları cəminə, ümumi ehtimalı isə hər iki sistemin ehtimalları hasilinə bərabər olar:

$$S = S_1 + S_2$$

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Deyilənləri entropiyanın formuluna əsasən sübut etmək olar:

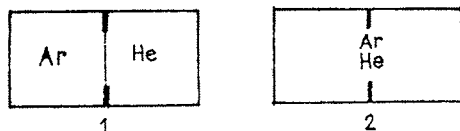
$$S = S_1 + S_2 = K \ln W_1 + K \ln W_2 = K \ln (W_1 W_2) = K \ln W$$

Beləliklə, müxtəlif sistemlərin entropiyalarının cəmi, onlara uyğun olan ehtimalların (riyazi ehtimaldan fərqli olaraq termodinamik ehtimalın qiyməti vahiddən böyükdür) loqarifmləri hasilinə bərabərdir.

Kimyəvi termodinamikaya görə, entropiya maddənin və ya

onun müxtəlif formalarının mövcud olması ehtimalının loqarifmik ifadəsidir. Reaksiyada iştirak edən maddələrin entropiyasını bildikdə, reaksiya məhsullarının və eləcə də ilkin maddələrin entropiyaları cəmini təyin etmək və bununla da maddənin verilmiş şəraitdə ilkinmi, yoxsa reaksiya məhsulu şəklindəmi mövcud olması ehtimalını müəyyən etmək mümkündür. Məlum olan entropiyalar cəminin fərqi reaksiyanın hansı istiqamətdə getməsi haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

Tutaq ki, eyni temperatur və təzyiqdə sistemin enerji ehtiyatını dəyişmədən, müəyyən qabda helium və neon qazları bir-birindən iki bərabər hissəyə ayrılmışdır (şəkil 5.6, 1). Təzyiqin hər iki tərəfdə eyni olmasına baxmayaraq, qazların qarışması prosesi başlayacaq və hər iki qaz qabın bütün həcmində bərabər sürətdə paylanacaq (şəkil 5.6, 2).



Şəkil 5.6. İki qazın qarışması

Sistemin birinci haldan ikinci hala keçməsi nəticəsində onun nizamlılıq dərəcəsi azalacaq. Başqa sözlə desək, entropiya artacaq. Nizamlılıq dərəcəsi $2 <$ nizamlılıq dərəcəsi 1

Birinci halda sistemin ehtimalı W_1 , entropiyası isə S_1 -dir:

$$S_1 = K \ln W_1$$

Eyni qayda ilə sistemin ikinci halı üçün yazı bilərik:

$$S_2 = K \ln W_2$$

Göstərilən tənliklərə əsasən sistemin ikinci hala keçdiyi zaman entropiya dəyişikliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln W_2 - K \ln W_1 = K \ln W_2 / W_1$$

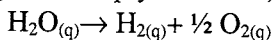
Qeyd edək ki, qaz molekullarının sistemin bütün həcmində paylanması öz-özünə gedən prosesdir. Əgər sistemdəki molekulların sayı az deyilsə və ya əlavə iş sərf edilmirsə, tərsinə prosesin öz-özünə getməsi mümkün deyil. Odur ki, $W_2 > W_1$, $S_2 > S_1$ və $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, entropiya $2 >$ entropiya 1 .

Deyənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, sistemin enerji halı dəyişmədən gedən proses entropiyanın artması istiqamətində öz-özünə gedən prosesdir.

Maddələrin entropiyası onların istilik tutumlarının temperaturdan asılılığına əsasən hesablanır və C/dər ilə ifadə olunur. Entropiya, adətən, maddənin bir moluna aid edildiyi üçün onun ölçü vahidi C/mol.dər və ya C/mol·K olur.

Temperatur artdıqda entropiya da artdığı üçün, nizamsızlıq dərəcəsi təxminən $T\Delta S$ hasili ilə ölçülə bilər. Müxtəlif proseslərin entropiya dəyişikliyinə müqayisə etmək üçün standart entropiyadan istifadə olunur və S^0_{298} ilə işarə edilir. Entropiyanın standart qiyməti $P=1$ atm və $t=25^\circ\text{C}$ şəraitində hesablanır. Bu şəraitdə qazlara ideal qaz kimi baxılır. Entalpiyadan fərqli olaraq, bəsit maddələrin entropiyası sıfırdan böyük olur.

Bəzən reaksiyada iştirak edən maddələrin fiziki halına əsasən entropiya dəyişikliyinə işarəsi haqqında qabaqcadan fikir söyləmək mümkündür. Məsələn, su buxarı tərkib hissələrinə parçalandıqda sistemin həcmi artdığı üçün entropiya da artır, yəni $S>0$ olur:

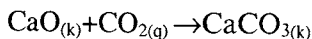


$$S^0_{\text{H}_2\text{O}(q)} = 188,72 \text{ C/mol}\cdot\text{K} ; S^0_{\text{H}_2(q)} = 130,52 \text{ C/mol}\cdot\text{K}$$

$$S^0_{\text{O}_2(q)} = 205,04 \text{ C/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S^0_{298} = (S^0_{\text{H}_2(q)} + \frac{1}{2} S^0_{\text{O}_2(q)}) - S^0_{\text{H}_2\text{O}(q)} = (130,52 + \frac{1}{2} 205,04) - 188,72 = 44,32 \text{ C/mol}\cdot\text{K}$$

Başqa bir misalda kalsium-oksidi ilə karbon -dioksidin qarşılıqlı təsiri nəticəsində kristallik CaCO_3 əmələ gəldikdə həcm azaldığı üçün sistemin entropiyası azalır:



$$S^0_{\text{CaCO}_3(k)} = 92,9 \text{ C/mol}\cdot\text{K} ; S^0_{\text{CaO}(k)} = 39,7 \text{ C/mol}\cdot\text{K} ;$$

$$S^0_{\text{CO}_2(q)} = 213,68 \text{ C/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{\text{CaCO}_3(k)} - (S^0_{\text{CaO}(k)} + S^0_{\text{CO}_2(q)}) = 92,9 - (39,7 + 213,68) = -160,48 \text{ C/mol}\cdot\text{K}$$

Reaksiyada sistemin həcmi sabit qaldıqda, göstərilən qaydaya əsasən entropiyanın dəyişməsi haqqında fikir yürütmək olmur. Bu halda entropiya dəyişməsini hesablamaq üçün reaksiyada iştirak edən maddələrin standart entropiyalarının cədvəldə verilmiş qiymətlərindən istifadə etmək lazımdır. 5.3-cü cədvəldə bəzi maddələrin entropiyalarının standart qiyməti verilmişdir.

Bəzi maddələrin standart entropiyası

Maddə	$S^0_{298},$ C/mol.K	Maddə	$S^0_{298},$ C/mol.K
Ag _(k)	42,69	C ₆ H _{6(q)}	269,20
AgCl _(k)	96,07	H _{2(q)}	130,60
Al _(k)	28,31	H ₂ O _(q)	188,74
Al ₂ O _{3(korund)}	50,94	H ₂ O _(m)	69,96
Br _{2(m)}	152,30	HCl _(q)	186,70
Br _{2(q)}	245,35	H ₂ SO _{4(m)}	156,90
C _(almaz)	2,38	HNO _{3(m)}	156,16
C _(qrafit)	5,74	Na ₂ O _(k)	71,10
CO _(q)	197,40	NaOH _(k)	64,18
CO _{2(q)}	213,60	NaCl _(k)	72,36
CH _{4(q)}	186,19	CuO _(k)	42,64
CH ₃ OH _(m)	126,70	MnO _{2(k)}	53,14
C ₆ H _{6(m)}	173,20	FeSO _{4(k)}	107,53

5.5. Termodinamikanın ikinci qanunu

Termodinamikanın ikinci qanunu entropiya anlayışı ilə əlaqədardır. Odur ki, onu entropiya qanunu da adlandırırlar. Birinci qanun kimi bu qanun da özünün tətbiq sahəsindən (mexanika, istilik texnikası, elektrodinamika, kimya) asılı olaraq bir neçə postulat şəklində ifadə olunur.

1. İstilik soyuq cisimdən isti cismə öz-özünə keçə bilməz (Klauzius postulatı).
 2. Sistemə verilən istiliyin hamısını işə çevirə bilən proses mümkün deyil (Tomson postulatı).
 3. İstilik mühərriklərinin faydalı iş əmsalı işçi cismin təbiətindən asılı olmayıb, qızdırıcının və soyuducunun temperaturları fərqiindən asılıdır (Karno postulatı).
 4. İkinci növ daimi mühərrik qurmaq qeyri-mümkündür (Ostvald postulatı).
- İkinci növ daimi mühərrik dedikdə, elə maşın nəzərdə tutulur ki, o, yalnız ətraf mühitin istiliyi hesabına işləyə bilsin.

Qeyd etmək lazımdır ki, termodinamikanın I qanunu prosesin öz-özünə gedə bilməsini təyin etməyə imkan vermir. Əlbəttə, təcrübi məlumatlara və müşahidələrə əsaslanaraq bir sıra proseslərin öz-özünə gedə bilməsi haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür. Məsələn, məlumdur ki, istilik isti cisimdən soyuq cismə öz-özünə keçir və proses hər iki cismin temperaturu bərabərləşənə qədər davam edir. Eləcə də məlumdur ki, qaz molekulları təzyiqi yüksək olan qabdan təzyiqi aşağı olan qaba öz-özünə keçir və s. Aydındır ki, belə proseslərin hər birinin istiqamətini təyin edən xüsusi bir faktor mövcuddur. Bu faktor göstərilən misalların birincisində temperatur fərqi, ikincisində isə qazın genişlənməsinə imkan yaradan təzyiq fərqi ibarətdir. Bunlara intensivlik faktorları deyilir. Beləliklə, sistemdə prosesin öz-özünə getməsi intensivlik faktorunun bərabərləşməsi istiqamətində mümkündür. İntensivlik faktorlarının bərabər qiymət alması, prosesin öz-özünə getməsinin son həddidir. Sistemin bu halı tarazlıq adlanır. Termodinamik sistemin tarazlıq halı belə də ifadə olunur:

Sistemin bütün hissələrində termodinamik parametrlər eyni olduqda sistemdə tarazlıq halı yaranır.

Göstərilən faktorları ümumiləşdirərək kimyəvi termodinamikanın ikinci qanununu belə də ifadə etmək olar:

İzolə olunmuş sistemlərdə yalnız entropiyanın artmasına səbəb olan proseslər öz-özünə gedə bilər.

Lakin bir çox hallarda, məsələn, məhlulun qatılığı artdıqda, həll edilmiş və ya əridilmiş maddə kristallaşdıqda, buxar kondensləşərək maye hala keçdikdə, eləcə də soyuma, sıxılma, kimyəvi reaksiyalar nəticəsində sistemin həcmnin kiçilməsi kimi proseslər entropiyanın azalmasına səbəb olur.

Birinci qanundan fərqli olaraq, termodinamikanın ikinci qanunu statistik xarakter daşıyır. Yəni ikinci qanun istənilən sayda hissəciklərdən ibarət olan sistemlərə tətbiq edilir.

Beləliklə, statistik termodinamika ehtimal nəzəriyyəsinə əsaslanaraq külli miqdarda hissəciklərdən təşkil edilmiş sistemlərin halını öyrənir. Məlumdur ki, temperatur və ya təzyiq kimi parametrlər yalnız hissəciklər çoxluğunun xassələrini ifadə edə bilər. Bir və ya bir neçə molekulun temperaturu, yaxud təzyiqi haqqında fikir yürütmək isə tamamilə yanlışdır. Eləcə də bir və ya bir neçə molekuldan ibarət olan sistemdə istiliyin öz-özünə ötürülməsi istiqamətindən danışmaq düzgün deyil. Bir sözlə, sistemdə hissəciklərin sayı çox olduqca, ehtimal

nəzəriyyəsinə əsaslanaraq qabın müxtəlif hissələrində onların paylanması haqqında irəlicədən fikir yürütmək də bir o qədər asanlaşır. Məsələn, bir mol qazın iki hissədən ibarət olan qabın bir tərəfində toplanması ehtimalı şübhəsiz ki, mümkün deyil. Əksinə, bu qədər qaz molekullarının qabın hər iki hissəsində bərabər paylanması ehtimalı heç bir şübhə doğurmur.

Deyilənləri yekunlaşdıraraq qeyd etmək lazımdır ki, öz-özünə gedən hər hansı reaksiya izobar potensialın azalmasına səbəb olur ki, bu da termodinamikanın ikinci qanunundan çıxan nəticədir.

5.6. İzobar-izotermik potensial və kimyəvi reaksiyaların getmə mümkünlüyü

Qeyd etdik ki, kimyəvi reaksiyalarda hissəciklərin aqreqasiyası, yəni daha iri hissəciklərin əmələ gəlməsi prosesində enerjinin ayrılması ilə əlaqədar olaraq sistemin entalpiyası azalır; əksinə, hissəciklərin dezaqreqasiyası, yəni dağılması, parçalanması prosesi üstünlük təşkil etdikdə isə sistemin entropiyası artır. Beləliklə, kimyəvi reaksiyalarda eyni vaxtda bir-birinə əks olan iki tendensiya-entalpiya və entropiya təsir göstərir.

Sistemdə entropiya faktoru müşahidə edilmədikdə ($\Delta S=0$), yalnız entalpiyanın azalması ($\Delta H < 0$) ilə nəticələnən proseslər öz-özünə gedə bilər. İzolə edilmiş sistemin daxili enerjisi (entalpiyası) sabit ($\Delta H = 0$) olduqda isə, yalnız entropiyanın artmasına ($\Delta S > 0$) səbəb olan proseslər öz-özünə gedə bilər.

Entalpiya və entropiya faktorlarının hər ikisi təsir göstərdikdə və sistem tarazlıqda olduqda, sistemin halı riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{və ya} \quad \Delta H - T\Delta S = 0$$

Tənlikdə $H-TS$ izobar-izotermik potensial və ya qısaca izobar potensial adlanır və G ilə işarə olunur. Bu kəmiyyəti, adətən, sərbəst enerji və ya Hibbs enerjisi adlandırırlar.

Mexanikada Yerin səthinə qədər olan məsafədən asılı olaraq hər bir cismi potensial enerji ehtiyatına görə xarakterizə etmək olar. Cisim Yerin səthinə öz-özünə yaxınlaşdıqca, onun potensial enerjisi minimuma yaxınlaşır. Kimyəvi proseslər də özlərinin potensial enerjiləri ilə xarakterizə olunur. Hibbs enerjisi məhz sabit təzyiq və temperatur şəraitində gedən kimyəvi və fiziki proseslərin hərəkətverici

potensialından ibarətdir. Öz-özünə gedən proseslərdə Hibbs enerjisi də azalaraq minimuma yaxınlaşır.

İzobar potensialın dəyişməsinə əsasən prosesin getməsinin mümkün olub-olmaması haqqında fikir yürütmək olur. Məsələn, $\Delta G^0_{298} < 0$ olarsa, prosesin yerinə yetirilməsi mümkündür və bu halda proses başladıqdan sonra öz-özünə davam edir.

İzobar potensialın qiyməti kiçildikcə prosesin gedə bilməsi imkanı və bununla da onun tarazlıq halından uzaqlaşması imkanı artır. Başqa sözlə desək, tərsinə prosesin gedə bilməsi ehtimalı azalır. Əksinə, izobar potensialın artması $\Delta G^0_{298} > 0$ prosesin həmin şəraitdə termodinamik mümkün olmamasını göstərir. Nəhayət, $\Delta G^0_{298} = 0$ olduqda sistem tarazlıq halındadır. Bu zaman sistem ən ehtimalı hala keçmiş olur. Deməli, sabit temperatur və təzyiq şəraitində yalnız izobar potensialın azalması ilə nəticələnən proseslər öz-özünə gedə bilər.

İzobar potensialın qiyməti kC/mol ilə ölçülür və hesablamalarda onun standart qiymətlərindən ($P=1$ atm, $t=25^\circ\text{C}$) istifadə olunur və ΔG^0_{298} ilə işarə edilir. Standart şəraitdə davamlı olan bəsit maddələr üçün ΔG^0_{298} -nin qiyməti, entalpiyada olduğu kimi, sıfıra bərabərdir. Bəzi maddələrin standart izobar potensialının qiyməti 5.4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 5.4

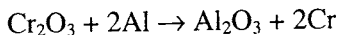
Bəzi maddələrin standart izobar potensialı

Maddə	ΔG^0_{298} , kC/mol	Maddə	ΔG^0_{298} , kC/mol
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{k})$	-1582,0	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{q})$	209,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{k})$	-740,3	$\text{CO}(\text{q})$	-137,30
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{k})$	-1059,0	$\text{CO}_2(\text{q})$	-394,60
$\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-228,61	$\text{CaO}(\text{k})$	-604,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{m})$	-237,24	$\text{K}_2\text{O}(\text{k})$	-322,1
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{m})}$	-120,4	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{m})$	121,7
$\text{NH}_3(\text{q})$	-16,71	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{m})$	-689,3
$\text{SO}_2(\text{q})$	-300,2	$\text{HCl}(\text{m})$	-131,12
$\text{CH}_4(\text{q})$	-50,79	$\text{HI}(\text{m})$	-51,53

Kimyəvi reaksiyanın izobar potensialını hesablamaq üçün aşağıdakı tənlikdən istifadə olunur:

$$\Delta G^0_{298} = \sum \Delta G^0_{298\text{məh}} - \sum \Delta G^0_{298\text{ilk}}$$

Məsələn, alüminotermiya üsulu ilə xrom 3-oksiddən xromun alınması reaksiyasının izobar potensialını hesablayaq:



$$\Delta G^0_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -1059 \text{ kC/mol}; \quad \Delta G^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1582,0 \text{ kC/mol}$$

$$\Delta G^0_{298} = (-1582 + 0) - (-1059 + 0) = -523 \text{ kC/mol}$$

Reaksiya nəticəsində izobar potensialın azalması düzünə prosesin öz-özünə getməsinə təmin edir. Molekulların sayı reaksiyadan sonra sabit qaldığından, entropiya faktoru müşahidə edilmir. Əksinə, entalpiya reaksiyanın gedişində üstünlük təşkil edir.

İzobar potensialın qiymətə çox kiçilməsi həm də onu sübut edir ki, göstərilən prosesi, hətta ən yüksək temperaturda belə, tərsinə aparmaq mümkün deyil.

Bildiyimiz kimi, sistemin entalpiya dəyişikliyi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

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

Proses sabit həcmdə aparıldıqda $\Delta V = 0$ olduğundan $\Delta H = \Delta U$ olur. Sistemin tarazlıq halında $\Delta H = T \Delta S$ olduğunu nəzərə alsaq, yaza bilərik:

$$\Delta U = T \Delta S \quad \text{və ya} \quad \Delta U - T \Delta S = 0$$

$U - TS$ izoxor-izotermik potensialını bəzən Helmholtz enerjisi adlandırır və F ilə işarə edilir:

$$F = U - TS \quad \text{və ya} \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Deməli, sabit həcmdə gedən prosesin prinsip etibarilə öz-özünə gedə bilməsi üçün $\Delta F < 0$ olmalıdır. Beləliklə, sabit temperatur və həcmdə yalnız izoxor potensialın azalması ilə nəticələnən proseslər öz-özünə gedə bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, ΔG və ΔF kəmiyyətlərinin mənfi qiymətləri fiziki və kimyəvi proseslərin öz-özünə gedə bilməsini yalnız prinsip etibarilə müəyyən edir. Lakin prosesin getməsi konkret şəraitdən asılı olduğu üçün onun mümkün olmasını qəti təsdiq etmək olmur. Çünki onun bu şəraitdə öz-özünə gedə bilməsi termodinamikanın əsas qanununa ziddir.

İzobar-izotermik potensial haqqında deyilənləri konkret şəkildə aşağıdakı kimi yekunlaşdırmaq olar:

1. Termodinamik sistemlərdə kimyəvi reaksiyaların mümkün olması və istiqaməti izobar potensialla, yəni Hibbs enerjisi ilə müəyyən edilir. Odur ki, bu parametərə kimyəvi reaksiyanın hərəkətverici qüvvəsi kimi baxmaq olar.

2. Sistemin bir haldan başqa hala keçməsi üçün izobar potensialın dəyişməsinin qiyməti mənfi olmalıdır.

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} < 0$$

Göstərilən bu faktor izobar-izotermik şəraitdə kimyəvi reaksiyanın öz-özünə getməsi üçün əsas şərtidir.

3. Reaksiya prosesində izobar potensialın qiyməti kiçildikcə reaksiyanın düzünə getməsi ehtimalı da çox olur. Bu qiymətin çox kiçik hallarında isə temperaturu artırıqda (entropiya faktorunun rolunu gücləndirdikdə) reaksiyanı tərsinə aparmaq mümkün olmur.

4. Hesablama nəticəsində izobar potensialın hər hansı reaksiya üçün qiyməti sıfırdan böyük alınarsa, reaksiya düzünə öz-özünə gedə bilməz. Lakin bu qiymətin $\Delta G^0_{298} \gg 0$ halında isə əks prosesin mümkün olması ehtimalı artır. Məsələn, qızıla oksigenlə təsir etməklə qızıl 3-oksidin alınmasının izobar potensialı 78,7 kC/mol-dur, yəni $\Delta G^0_{298} > 0$ olduğundan qızıl öz-özünə oksidləşmir. Reaksiyanı əksinə aparmaq isə asandır və bu məqsəd üçün temperaturun artırılması kifayətdir.

5. Entalpiyanın sıfırdan böyük və entropiyanın sıfırdan kiçik olduğu hallarda reaksiyanın getməsi mümkün deyil.

6. İzobar potensialın sıfırdan kiçik olması şərti bu və ya digər reaksiyanın yalnız prinsip etibarilə mümkün olmasını göstərir. Lakin prosesin öz-özünə getməsi ehtimalı və sürəti haqqında heç bir şey demir. Həqiqətən də, hesablamaya əsasən mümkün olan bəzi reaksiyalar əslində o qədər zəif gedir ki, onları praktik olaraq nəzərə almırlar. Məsələn, almanın qrafitə çevrilməsi üçün $\Delta G^0_{298} = -2,833 \text{ kC/mol}$ termodinamik cəhətdən əlverişli şəraitdir. Əslində isə bu prosesin cüzi də olsa, öz-özünə getməsi müşahidə edilmir. Yaxud ammoniyakın elementlərindən alınması üçün $\Delta G^0_{298} = -16,71 \text{ kC/mol}$ -dur və $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ reaksiyası termodinamiki nöqteyi-nəzərdən getməlidir. Lakin standart şəraitdə bu proses o qədər zəif gedir ki, ammoniyakı sintez etmək üçün xüsusi katalizatorlardan istifadə olunur. Katalizator kinetik maneəni aradan qaldıraraq maddənin termodinamik imkanını reallaşdırır. Aydın olur ki, kimyəvi reaksiyaların getməsi üçün onların termodinamik mümkünlüyündən başqa, real kinetik imkanları da nəzərə alınmalıdır.

5.7. Termodinamikanın üçüncü qanunu

Termodinamikanın üçüncü qanunu, birinci və ikinci qanunlarından fərqli olaraq, entropiyanı miqdarı cəhətdən qiymətləndirməyə və onun mütləq qiymətini təyin etməyə imkan verir. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, entropiya nizamsızlıq ölçüsüdür. Mühitin temperaturu artdıqca entropiya da artır. Məlumdur ki, temperaturun azalması ilə maddələrin kristal qəfəsində yerləşən atom və molekulların hərəkəti zəifləyir və nəticədə onların istilik tutumu azalır. Ona görə də sistemdə nizamlılıq tədricən artır, entropiya isə azalır. Qarşıya belə bir sual çıxır: bir sual çıxır ki, entropiyanın azaldığı son hədd hansı temperaturda mümkündür? Bu sualı aydınlaşdırmaq üçün 1906-cı ildə alman alimi V. Nernst bəzən istilik teoremi adlandırılan postulat irəli sürmüşdür: *Mütləq sıfır və ona yaxın temperaturda kondensləşmiş sistemlərdə baş verən reaksiyaların istilik effektinin qiyməti izobar-izotermik potensialın dəyişməsinə bərabər olur:*

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298}$$

və ya

$$\lim \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = 0$$

Bu postulat termodinamikanın III qanunu – *mütləq sıfır temperatur əldə etmək mümkün deyildir* – ilə sıx surətdə bağlıdır.

Altı il sonra 1912-ci ildə Maks Plank termodinamikanın üçüncü qanununun əsas ikinci postulatını vermişdir: *Mütləq sıfır temperaturda ixtiyari elementin düzgün əmələ gəlmiş kristalının və ya təmiz haldakı birləşməsinin entropiyası sıfırdır:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Lakin maddə hər hansı başqa hallarda olduqda onun entropiyası sıfırdan böyük olur.

Nernst və Plankın postulatları termodinamikanın üçüncü qanununun əsasını təşkil edir. Məlumdur ki, entropiya ilə sistemin ehtimalı mümkün olan halı arasındakı əlaqə aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$S = K \ln W$$

Sistemin temperaturu mütləq sıfıra (0^0K) yaxınlaşdıqca o, minimum entropiyaya malik olan hala keçir. Bu halda atom və

molekulların hərəkəti də minimuma qədər yavaşdır. Belə şərait sistemin yalnız bir halına uyğun gələ bildiyindən, bu halın mövcud olması ehtimalı da vahidə bərabər olar:

$$S = K \ln W = K \ln 1 = 0$$

Qeyd etmək lazımdır ki, mütləq sıfır temperaturda maddəni təşkil edən hissəciklərin hərəkəti tamamilə dayanmır, molekulların daxili hərəkəti qismən saxlanılır və bu da sistemin entropiya faktoruna müəyyən dərəcədə müsbət təsir göstərir. Deməli, sistemin entropiyası mütləq sıfır temperaturda da sıfıra bərabər olmur. Beləliklə, entropiya kəmiyyətinin prinsip etibarilə aşağı, yaxud yuxarı sərhəddi yoxdur. Bu isə maddi aləmin təbiəti ilə izah olunur: *Hərəkət materiyanın yaşama formasıdır, hərəkət olan yerdə isə entropiyaya meylətmə zəruridir.*

Mütləq sıfır tempernaturla entropiyanın sıfıra bərabər olması ehtimalına əsaslanaraq, müxtəlif maddələr üçün entropiyanın qiymətini başqa temperaturda da hesablamaq mümkündür. Bu məqsədlə mütləq sıfır ilə tələb olunan temperatur intervalında maddənin istilik tutumu, faza keçidlərinin (bərk-maye, maye-buxar) temperaturu və prosesin istilik effekti məlum olmalıdır. Məsələn, tutaq ki, nəzərdən keçirilən maddə hər hansı T temperaturunda kristal halında və mütləq sıfırda olduğu modifikasiya şəklindədir. Bu halda onun etropiyası aşağıdakı formulla hesablanır:

$$S_T = \int_0^T \frac{G_p}{T} dT$$

Maddənin istilik tutumunun temperaturdan asılılığı məlum olduqda, Kirxhof qanununa əsasən entalpiyanı, Plank postulatına əsasən verilmiş temperaturda entropiyanı hesablayaraq $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$ tənliyi ilə izobar potensialın dəyişməsinə tapmaq olar.

VI fəsil. Kimyəvi kinetika və kimyəvi tarazlıq

6.1. Kimyəvi reaksiyaların sürəti və ona təsir edən amillər

Kimyəvi reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının vahid zamanda və vahid həcmdə dəyişməsilə xarakterizə edilir. Kimyəvi reaksiyaların başa çatması üçün sərf edilən vaxt müxtəlifdir. Bəzi reaksiyalar, məsələn, neytrallaşma və partlayışla gedən reaksiyalar ani, bəziləri dəqiqələrlə, saatlarla hətta illərlə davam edir. Digər tərəfdən, məsələn, kömür, kükürd və ya fosfor havada, yaxud saf oksigendə yandıqda oksidlər alınır. Lakin reaksiya oksigen mühitində daha sürətlə gedir. Adi şəraitdə hidrogenlə oksigenin qarışığında dəyişiklik baş vermədiyi halda, 700°C temperaturda, yaxud platin katalizatorunun iştirakı ilə şiddətli reaksiya gedir. Temperatur azaldıqca, reaksiyanın sürəti də azalır. Deməli, kimyəvi reaksiyaların sürəti şəraitdən asılı olaraq müxtəlif olur.

Məlumdur ki, kimyəvi reaksiyaların termodinamiki mümkünlüyü Hibbs enerjisinin dəyişmə xarakterinə əsasən müəyyən edilir. $\Delta G^0_{298} < 0$ olan reaksiyalar öz-özünə gedə bilər. Lakin Hibbs enerjisinin dəyişməsi standart şərait üçün doğru olduğundan bir sıra reaksiyaların real şəraitdə getməsi haqqında tam təminat vermir. Bununla yanaşı elə reaksiyalar da var ki, Hibbs enerjisinin sıfırdan kiçik olmasına baxmayaraq, onlar standart şəraitdə getmir. Məsələn:



Bu reaksiyada $\Delta G^0_{298} < 0$ olduğundan onun getməsi termodinamik cəhətdən mümkündür, lakin standart şəraitdə ($P=1 \text{ atm}$, $t=250^\circ\text{C}$) reaksiya getmir. Bu reaksiya ancaq katalizatorun iştirakı ilə asan gedir. Alüminiumla yodun qarışığına katalizator kimi su daxil etdikdə şiddətli reaksiya baş verir. Deməli, katalizator kinetik maneəni aradan qaldıraraq maddənin termodinamik imkanını reallaşdırır. Aydındır ki, kimyəvi reaksiyaların getməsi üçün onların termodinamik mümkünlüyündən başqa, real kinetik imkanları da nəzərə alınmalıdır. Bu baxımdan reaksiyanın sürət və mexanizminin öyrənilməsinin müstəsna əhəmiyyəti vardır.

Reaksiyaların sürət və mexanizmindən bəhs edən təlimə kimyəvi kinetika deyilir. Kimyəvi kinetika homogen və heterogen sistemlərdə

öyrənilir. Bir fazalı sistemdə gedən reaksiyalar homogen (eynicinsli) reaksiyalar adlanır. Homogen reaksiyaların əsas xüsusiyyəti odur ki, onlar sistemin bütün həcmində gedir. Məsələn, qazlar və ya mayelər arasında gedən reaksiyaları göstərmək olar.

Müxtəlif fazalı sistemlərdə gedən reaksiyalara heterogen (müxtəlifcinsli) reaksiyalar deyilir. Belə reaksiyalar görünə bilən fazalar sərhəddində gedir. Məsələn, turşu ilə metal arasında gedən reaksiya yalnız səthdə baş verdiyi üçün heterogen prosesə aiddir.

Homogen reaksiyalar sistemin bütün həcmində, heterogen reaksiyalar isə fazalar sərhəddində getdiyi üçün onların sürətlərinin təyin edilməsi də müxtəlifdir. Homogen reaksiyanın sürəti vahid zamanda sistemin vahid həcmində reaksiyaya daxil olan və ya reaksiyadan alınan maddələrin miqdarı ilə ifadə olunur. Bərk cismin səthini ölçmək həmişə mümkün olmadığından, bəzən heterogen reaksiyanın sürəti bərk fazanın vahid kütləsinə aid edilir.

Homogen reaksiyanın sürətini v_{hom} , heterogen reaksiyanın sürətini v_{het} , reaksiya zamanı alınan maddə mollarının sayını n , sistemin həcmi V , zamanı τ , faza səthinin sahəsini S , dəyişməni Δ ilə işarə etsək ($\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$) hər iki reaksiyanın sürətini riyazi olaraq belə ifadə etmək olar:

$$v_{\text{hom}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} ; \quad v_{\text{het}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Maddə molları sayının sistemin vahid həcminə nisbəti onun molyar qatılığını (C) ifadə edir:

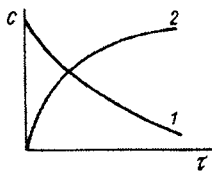
$$\frac{n}{V} = C ; \text{ buradan, } \frac{\Delta n}{V} = \Delta C \text{ və } v_{\text{hom}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \text{ yazmaq olar.}$$

Sonuncu tənliyə əsasən homogen sistemdə gedən reaksiyanın sürətinə verilən tərfi belə ifadə etmək olar: *Homogen reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan və ya reaksiyadan alınan maddələrdən birinin qatılığının vahid zamanda dəyişilməsi ilə ölçülür.*

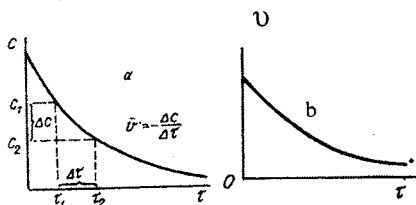
Adətən, qatılıq məhlulun 1 litrində olan molların sayı (mol/l) ilə, zaman isə saniyə və dəqiqə ilə ölçülür. Odur ki, homogen reaksiyanın sürətinin ölçü vahidi mol/l-san ilə ifadə olunur. Tutaq ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin birinin ilkin qatılığı 1 mol/l, 4 saniyədən sonrakı qatılığı isə 0,6 mol/l-dir. Onda reaksiyanın orta sürəti $(1-0,6):4=0,1$ mol/l-san olar. Deməli, reaksiyanın sürətini təyin etmək

üçün reaksiyada iştirak edən maddələrdən birinin vahid zaman ərzində nə qədər dəyişdiyini bilmək kifayətdir.

Reaksiyanın gedişində reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı zaman keçdikcə azalır, alınan maddələrin qatılığı isə artır (şəkil 6.1). Nəticədə reaksiyanın sürəti azalır (şəkil 6.2).



Şəkil 6.1. Reaksiya zamanı maddələrin qatılığının dəyişməsi 1-ilk maddələr, 2-reaksiya məhsulları



Şəkil 6.2. Qatılığın və reaksiya sürətinin zamandan asılılığı a- qatılığın dəyişməsi, b- sürətin dəyişməsi

Tutaq ki, sabit həcm və temperaturda reaksiyaya daxil olan maddələrdən birinin qatılığı τ_1 zamanda C_1 , τ_2 zamanda isə C_2 olmuşdur. Onda $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ müddətində qatılığın dəyişməsi $\Delta C = C_2 - C_1$ olar və reaksiyanın orta sürəti belə ifadə olunur:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Reaksiyanın sürətini ilkin maddələrin qatılıqlarına görə hesabladıqda $C_2 < C_1$ olduğundan, tənlikdə mənfi işarə, əmələ gələn maddələrin qatılıqlarına görə hesabladıqda isə $C_2 > C_1$ olduğu üçün müsbət işarə yazılır. Deyilənlərə əsasən, reaksiyanın orta sürəti ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

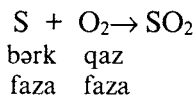
$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Reaksiyanın sürəti arasıkəsilmədən dəyişərsə, ani (həqiqi) sürəti bilmək lazımdır. $C_2 - C_1$ fərqi nə qədər kiçik vaxt ərzində ölçülsə, yəni $\Delta\tau$ sıfıra yaxınlaşdıqca ($\Delta\tau \rightarrow 0$) reaksiyanın orta sürəti də bir o qədər həqiqi sürətə yaxınlaşar:

$$v_{\text{həqiqi}} = \pm \left(\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right)_{\Delta \tau \rightarrow 0} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

Reaksiyanın orta sürəti $\tau_2 - \tau_1$ zaman intervalında bərabər olmadığı üçün kimyəvi kinetikada reaksiyanın yalnız həqiqi sürəti öyrənilir. Kimyəvi reaksiyanın sürəti müxtəlif amillərdən asılıdır. Bunlardan reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiətini, qatılığını, temperaturu, katalizatoru, qaz halında maddələr üçün təzyiqi, həlledicinin təbiətini, maddələrin aqreqat halını və s. göstərmək olar.

Heterogen sistemlərdə kimyəvi reaksiyalar fazalar sərhəddində baş verir. Eyni bir maddənin bütöv bir kütlə halında və ya ovuntu halında səthlərinin sahəsi müxtəlif olur. Odur ki, onların kimyəvi fəallıqları da bir-birindən fərqlənir. Belə ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin toqquşma səthi çoxaldıqca, onların kimyəvi fəallığı da artır. Məsələn, dəmir və kobalt külçə halında havada uzun müddət dəyişməz qaldığı halda, ovuntu halında hətta yanirlar. Aydındır ki, heterogen reaksiyaların sürəti həm də bərk fazanın toxunma səthindən asılıdır. Bərk fazanın narınlıq dərəcəsi (dispersliyi) nə qədər çox olsa, reaksiyanın sürəti də o qədər yüksək olar. Məsələn, kükürdün yanması, dəmir 2-oksidi dənə qazı ilə reaksiyası, kömürün yanması və başqa oxşar reaksiyaların sürəti qaz fazanın qatılığından və bərk faza səthinin sahəsindən asılıdır:



Bu reaksiyanın sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur :

$$v = \kappa S P_{\text{O}_2}$$

burada: κ – reaksiyanın sürət sabiti, S – bərk faza (kükürd) səthinin sahəsi, P_{O_2} isə oksigenin təzyiqidir.

Qaz fazanın təzyiqini onun qatılığı ilə əvəz etsək, $v = \kappa S C_{\text{O}_2}$ olar.

Heterogen reaksiyanın sürət vahidi $\text{mol}/\text{sm}^2 \cdot \text{san}$ ilə ifadə olunur. Heterogen reaksiyaların sürətlənməsi üçün səthlə mühit arasında maddələr mübadiləsi intensiv olmalıdır. Başqa sözlə, səthdən reaksiya məhsullarının uzaqlaşması və reaksiyaya daxil olan maddələrin səthlə görüşməsi üçün şərait yaradılmalıdır. Belə sistemlərdə reaksiyanı sürətləndirmək üsullarından biri, onun mexaniki qarışdırılmasıdır.

6.2. Qatılığın reaksiya sürətinə təsiri. Kütlələrin təsiri qanunu

Təcrübə göstərir ki, hər hansı iki maddə qarşılıqlı təsirdə olduqda reaksiyanın getməsi üçün onların molekulları bir-biri ilə toqquşmalıdır. Toqquşmaların sayı artdıqca reaksiya sürətlənir. Əlbəttə, bütün toqquşmalar effektiv olmur, yəni yeni maddələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnmir. Bununla belə təcrübə olaraq sübut edilmişdir ki, tədricən gedən reaksiyalarda qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığının artmasından asılı olaraq effektiv toqquşmaların sayı artır, bu isə reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur.

Reaksiyanın sürəti ilə qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığı arasındakı asılılığı hidrogenlə yod arasında gedən reaksiya əsasında izah edək. Tutaq ki, müəyyən temperaturda hidrogenlə yod buxarlarının bərabər həcmələri qarışdırılmış və hər iki maddənin ilkin qatılığı 0,1 mol/l-dir. Fərz edək ki, hidrogen-yodidə əmələ gəlməsi üçün hər iki qazın 0,0001 molu sərf edilmişdir. Deməli, reaksiyanın sürəti 0,0001 mol/l-dəq-dir. Əgər maddələrdən birinin, məsələn, hidrogenin qatılığını 2, 3 və ya 4 dəfə artırıbsaq, toqquşmaların sayı və bundan asılı olaraq reaksiyanın sürəti də bir o qədər artır. Aydındır ki, qazlardan birinin qatılığını 2 dəfə, ikincisinin qatılığını 4 dəfə artırıbsaq, reaksiyanın sürəti 8 dəfə artmalıdır: $0,0001 \cdot 2 \cdot 4 = 0,0008$ mol/l-dəq.

Buradan belə nəticə çıxır ki, sabit temperaturda gedən reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları hasili ilə düz mütənasibdir. Reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı ilə sürəti arasındakı asılılıq 1867-ci ildə Norveç alimləri K.Quldbərq və P.Vaag tərəfindən müəyyən edilmiş və kütlələrin təsiri qanunu adlanır: *Kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları hasili ilə düz mütənasibdir.*

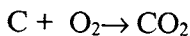
Kütlələrin təsiri qanunu kimyəvi kinetikanın əsas qanunudur və $mA + nB \rightarrow pAB$ tənliyi üçün belə ifadə olunur:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

burada : v - reaksiyanın sürəti, $[A]$ və $[B]$ – A və B maddələrinin qatılığı, m və n – stexiometrik əmsallar, k isə mütənasiblik əmsalı olub, reaksiyanın sürət sabiti adlanır. Onun qiyməti reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiətindən və temperaturdan asılı olaraq dəyişir. k bəzən reaksiyanın xüsusi sürəti də adlanır.

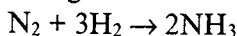
A və B maddələrinin hər birinin qatılığı 1 mol/l olduqda, mütənasiblik əmsalı reaksiyanın sürətinə bərabər olur. Deməli, k molekulaların reaksiyaya daxil olmaq qabiliyyətini müəyyən edir. Adətən, reaksiyaların sürətini müqayisə etdikdə onların həqiqi sürəti əvəzinə sürət sabitinin qiyməti əsas götürülür.

Reaksiya bərk maddə ilə maye və qaz arasında gedərsə, reaksiyanın sürəti yalnız mayenin və ya qazın qatılığından asılı olaraq dəyişir. Bu onunla izah edilir ki, göstərilən reaksiya yalnız bərk maddənin səthində gedir və onun kütləsi reaksiyanın sürətinə təsir göstərmir. Məsələn, kömürün yanması reaksiyasının sürəti yalnız oksigenin qatılığı ilə mütənasibdir:



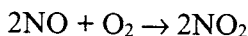
$$v = k[\text{O}_2]$$

Qaz fazada gedən kimyəvi reaksiyalarda, həcmın kiçilməsi ilə əlaqədar olaraq, iştirak edən maddələrin qatılığı çoxalır və reaksiyanın sürəti artır. Belə hallarda reaksiyanın sürət tənliyində qatılıq əvəzinə maddələrin parsial təzyiqləri də göstərilə bilər:



$$v = k P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3$$

Qatılığın dəyişməsinə aid azot-monooksidin oksigenlə reaksiyasını misal göstərmək olar:



Kütlələrin təsiri qanununa əsasən:

$$v = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Verilmiş homogen qaz sisteminin həcmını üç dəfə azaltdıqda, reaksiyaya daxil olan maddələrin başlanğıc qatılıqları da üç dəfə artar:

$$v = k[3\text{NO}]^2 [3\text{O}_2] = 27 k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Aydın olur ki, qatılıq üç dəfə artanda verilmiş reaksiyanın sürəti 27 dəfə artır.

Kimyəvi reaksiya mürəkkəb olduqda, yəni bir neçə mərhələdə getdikdə, prosesin ümumi sürəti ən yavaş gedən reaksiyanın sürəti ilə müəyyən edilir.

6.3. Temperaturun reaksiya sürətinə təsiri

Kimyəvi reaksiyanın sürətinə təsir edən amillərdən biri də temperaturdur. Temperaturun dəyişməsi reaksiyanın sürətinə kəskin

təsir göstərir. Temperaturun artmasından asılı olaraq, reaksiyanın sürəti 10 dəfə, 100 dəfə və daha çox arta bilər.

Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı Hollandiya alimi Vant-Hoffun aşağıdakı kimi ifadə olunan empirik qaydası ilə müəyyən edilir:

Temperaturu hər 10°C artırdıqda kimyəvi reaksiyanın sürəti 2 ÷ 4 dəfə artır.

Vant-Hoff qaydası riyazi olaraq belə ifadə olunur:

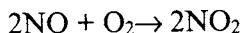
$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

burada: v_{t_1} - reaksiyanın t_1 temperaturdakı sürəti, v_{t_2} - temperaturu t_2 -yə qədər artırdıqdan sonra reaksiyanın sürəti, γ isə reaksiya sürətinin temperatur əmsalidir.

Temperatur hər 10 dərəcə artdıqda reaksiya sürətinin neçə dəfə artdığını göstərən ədədə temperatur əmsalı deyilir. Məsələn, $\gamma=3$, $t_1=300^\circ\text{C}$ və $t_2=330^\circ\text{C}$ qəbul etsək, reaksiyanın sürəti 8 dəfə artar:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = v_{t_1} 2^{\frac{330 - 300}{10}} = 8 v_{t_1}$$

Mənfi temperatur əmsalına malik olan reaksiyalar da məlumdur. Məsələn, aşağıdakı tənlik üzrə gedən reaksiyanın sürəti temperatur artdıqca zəifləyir:



Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı qrafiki 6.3-cü şəkildə göstərilmişdir. Göründüyü kimi, temperatur artdıqca reaksiyanın sürəti artdığından əyri yuxarıya doğru meyl edir.



Şəkil 6.3. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı

Vant-Hoff qaydası bütün reaksiyalar üçün dəqiq olmayıb, təxmini xarakter daşıyır. Odur ki, kimyəvi reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı Arrhenius tənliyi ilə daha dəqiq ifadə olunur:

$$k = A \cdot e^{-E_f / RT}$$

Göstərilən tənliyi loqarifmləsək,

$$\lg k = \lg A - \frac{E_f}{2,303RT} \text{ alınar.}$$

burada : k – mütləq temperaturda reaksiyanın sürət sabiti, A – temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyət, E_f isə fəallaşma enerjisidir.

6.4. Fəallaşma enerjisi və reaksiyanın keçid halı

İsveç alimi S.Arreniusun fəal toqquşmalar nəzəriyyəsinə əsasən, kimyəvi reaksiya yalnız enerjiləri müəyyən qiymətə çatmış molekulların toqquşması nəticəsində baş verir. Molekul-kinetik nəzəriyyəyə görə adi şəraitdə molekulların toqquşmalarının sayı olduqca çoxdur. Toqquşmaların hamısı reaksiya ilə nəticələnsəydi, bütün reaksiyalar ani olaraq baş verərdi. Deməli, bütün toqquşmalar reaksiya ilə nəticələnmir.

Kinetik nəzəriyyəyə əsasən, molekulların hərəkət sürəti mütləq temperaturun kvadrat kökünə ($\sqrt{T}$) mütənasib olaraq artdığı halda, reaksiya daha böyük sürətlə gedir. Məsələn, reaksiyaya daxil olan maddələri 0°C -dən 100°C -ə qədər qızdırdıqda toqquşmaların sayı (n_1 və n_2) və eləcə də molekulların hərəkət sürəti $n_2 : n_1 = \sqrt{373} : \sqrt{273} = 1,2$ dəfə artar. Lakin temperatur əmsalının, məsələn, üçə bərabər olduğu halda, reaksiyanın sürəti 59049 dəfə artar:

$$v_{373} = v_{273} 3^{\frac{373-273}{10}} = 59049 v_{273}$$

Aydındır ki, temperatur artdıqda reaksiyanın böyük sürətlə getməsi yalnız toqquşmaların sayının artması ilə izah oluna bilməz. Çünki bütün toqquşmalar yeni maddələr əmələ gəlməsi ilə nəticələnmir. Aydındır ki, reaksiyanın getməsi üçün molekulların toqquşması zəruridir, lakin kifayət deyildir. Digər molekullara nisbətən, müəyyən miqdar enerji artıqlığı olan molekulların toqquşması zamanı kimyəvi reaksiya baş verir. Belə molekullar fəal molekullar, onların toqquşmaları isə effektiv toqquşmalar adlanır. Deməli, reaksiyanın sürəti fəallaşma enerjisindən asılıdır. *Maddənin bir molunun fəallaşması üçün sərf edilən enerji miqdarına fəallaşma enerjisi (E_f) deyilir* və kJ/mol ilə ölçülür. Məsələn, hidrogenin atomlara ayrılmasının fəallaşma enerjisi $186,2 \text{ kJ/mol}$, hidrogen-yodidın əmələ gəlməsi üçün tələb olunan fəallaşma enerjisi isə $167,4 \text{ kJ/mol}$ -dur.

Molekulları fəallaşdırmaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Bu üsullardan biri temperaturdur. Kimyəvi reaksiya

sürətinin temperaturdan asılılığı toqquşma və enerji amilləri ilə səciyyələnən Arrhenius tənliyi ilə ifadə olunur :

$$k = A \cdot e^{-E_f / RT}$$

burada : k – reaksiyanın sürət sabiti, e – natural loqarifmin əsası, R – universal qaz sabiti, E_f – fəallaşma enerjisi, A isə tezlik əmsalıdır.

Tezlik əmsalı 1 saniyədə 1 sm³-də molekulların toqquşmalarının sayını və aralıq kompleksin əmələgəlmə və parçalanma ehtimalını göstərir.

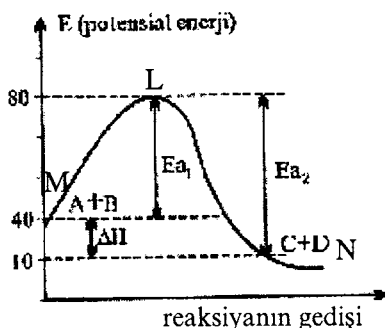
Fəal molekullar toqquşanda həmin molekullardan ibarət aralıq komplekslər əmələ gəlir. Molekulların bu anı birliyinə fəallaşmış kompleks və ya reaksiyanın keçid halı deyilir. Bu halda başlanğıc maddələr və reaksiya məhsulları yoxdur. Burada başlanğıc maddələrdə rabitələrin qırılması ilə reaksiya məhsullarında rabitənin yaranması prosesi gedir:

reaksiyaya daxil olan maddələr $\rightarrow$ fəallaşmış kompleks $\rightarrow$ reaksiya məhsulları

Fərz edək ki, A və B maddələri reaksiyaya daxil olaraq C və D məhsullarını əmələ gətirir. Bu reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimi olacaqdır:



Fəallaşma enerjisi E_f qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin təbiətindən asılıdır. Onlardan ayrı-ayrı reaksiyaları xarakterizə etmək üçün istifadə olunur. Deyilənləri 6.4-cü şəkil üzrə izah edək.



Şəkil 6.4. Qarşılıqlı təsirdə olan sistemin enerjisinin dəyişilməsi sxemi

Qarşılıqlı təsirdə olan A və B maddələrindən C və D maddələrinin əmələ gəlməsi üçün onlar ML energetik həddini keçməlidir. Buna müəyyən miqdar fəallaşma enerjisi sərf edilməlidir ki, bu da sistemin enerjisini artırır. Bu halda reaksiyanın gedişi zamanı reaksiyaya daxil olan maddələr arasında davamsız aralıq məhsul – fəal kompleks (L) əmələ gəlir. Fəal kompleksin sonrakı parçalanması nəticəsində C və D son məhsullar əmələ gəlir.

Fəallaşmış kompleksin parçalanması nəticəsində əmələ gələn enerji molekulun fəallaşması üçün sərf edilən enerjiden çox olduqda reaksiya ekzotermik, əks halda isə endotermikdir.

M-sistemin reaksiyadan əvvəlki energetik halı (ilkin maddələr), N-sistemin reaksiyadan sonrakı energetik halı (reaksiya məhsulları), E_{a1} -düzünə gedən prosesin fəallaşma enerjisi, E_{a2} -tərsinə gedən prosesin fəallaşma enerjisi, ΔH isə reaksiyanın istilik effektidir.

Endotermik reaksiyaya tərsinə prosesi – C ilə D maddələrindən A və B maddələrinin əmələ gəlməsini misal göstərmək olar. Bu halda sistemin ilkin halına N, son halına isə M enerji səviyyələri uyğun gəlir. Əksinə prosesin fəallaşma enerjisi $E_r + \Delta H$ cəmindən ibarət olur.

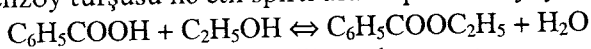
Reaksiyaya daxil olan maddələrin fəallaşması üçün sərf edilən enerji miqdarı az olduqda reaksiya sürətlə, çox olduqda isə yavaş gedir. Fəallaşma enerjisi sistemə istilik, görünən işıq, ultrabənövşəyi və qamma şüaları, yaxud elektrik enerjisi şəklində verilə bilər.

Arrenius tənliyi sadə molekullar üçün düzgün nəticələr verdiyi halda, bir sıra mürəkkəb quruluşlu molekullar üçün dəqiq nəticələr vermir. Mürəkkəb quruluşlu molekulların toqquşması zamanı gedən reaksiyalarda enerji amilindən başqa, fəza amili (sterik amil) də nəzərə alınmalıdır. Fəza amili dedikdə, molekulun fəza quruluşu, həndəsi forması və toqquşma anında onların bir-birinə nisbətən istiqamətlənməsi başa düşülür. Fəza amili nəzərə alındıqda Arrenius tənliyi aşağıdakı şəkildə yazılır:

$$k = Z e^{\frac{\Delta S_f}{R}} \cdot e^{-E_f / RT}$$

burada: Z – bir saniyədə 1 sm³ –də olan molekulların toqquşmalarının sayı, ΔS_f – fəallıq entropiyası, $e^{\frac{\Delta S_f}{R}}$ – fəza amilə görə reaksiyanın getmə ehtimalı, e- natural loqarifmin əsası, $e^{-E_f / RT}$ isə fəallıq enerjisinə görə reaksiyanın getmə ehtimalıdır.

Mürəkkəb quruluşlu molekulların reaksiyası zamanı fəza çətinliklərinin varlığını aşağıdakı misalda aydın görmək olar. Adi şəraitdə benzoy turşusu ilə etil spirti asanlıqla reaksiyaya daxil olur:



Benzoy turşusu əvəzinə orto-dibrombenzoy turşusu –

Br

/

$\text{C}_6\text{H}_3\text{-COOH}$ götürülsə, reaksiya praktiki olaraq getmir. Birinci

\

Br

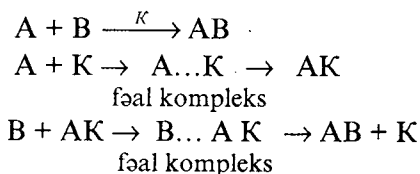
haldan fərqli olaraq, ikinci halda brom atomları fəza çətinliyi yaradaraq, spirt molekullarının karboksil qrupu ilə görüşməsinə mane olur və reaksiya getmir.

6.5. Katalizatorun reaksiya sürətinə təsiri

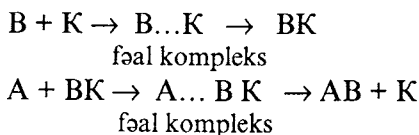
Kimyəvi reaksiyanın sürətini dəyişən amillərdən biri də katalizatorudur. *Reaksiyanın sürətini dəyişdirən, aralıq mərhələdə iştirak edən, lakin prosesin sonunda kimyəvi dəyişməz qalan maddəyə katalizator deyilir.* Reaksiyanın sürətini artıran katalizator müsbət, azaldan isə mənfi katalizator adlanır. Hidrogen–peroksidin parçalanması manqan 4-oksidin iştirakı ilə sürətləndiyi halda, borat turşusunun 0,3%-li məhlulu həmin prosesi zəiflədir. Odur ki, bu reaksiya üçün MnO_2 müsbət, H_3BO_3 isə mənfi katalizatorudur. Mənfi katalizatorlara misal olaraq antidektanatorları, metalların korroziyasını zəiflədən inhibitorları göstərmək olar.

Katalizatorlar bərk, maye və qaz halında olur. *Katalizatorun iştirakı ilə gedən reaksiyalara katalitik proseslər və ya kataliz deyilir.* Kataliz homogen və heterogen olmaqla iki qrupa ayrılır. Homogen katalizdə reaksiyaya daxil olan maddələr və katalizator eyni faza (qaz və ya maye) təşkil edir. Məsələn, sulfat turşusunun nitroz üsulu ilə istehsalında kükürd-dioksidin azot-monooksidin iştirakında katalitik oksidləşməsi (qaz faza), yaxud duzların ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2MoO_4) məhlul halında iştirakı ilə hidrogen-peroksidin katalitik parçalanması (maye faza) homogen katalizdir. Homogen katalizin mexanizmi aralıq məhsul nəzəriyyəsinə görə izah edilir. Bu nəzəriyyəyə görə katalizator (K) reaksiyaya daxil olan maddələrdən biri ilə aralıq məhsul (AK və ya BK) əmələ gətirərək onu fəallaşdırır. Fəallaşmış kompleks ilkin

maddələrin biri ilə asan birləşir ki, bu da reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur:



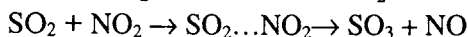
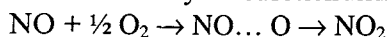
yaxud



Kükürd-dioksidin azot-monooksid katalizatorun iştirakında oksidləşməsinə nəzərdən keçirək:



Sistemə verilən NO reaksiyanı sürətləndirir:



Heterogen katalizdə reaksiyaya daxil olan maddələr və katalizator müxtəlif faza təşkil edir. Belə proseslərdə katalizator, adətən, bərk, ilkin maddələr isə qaz və ya maye halında olur.

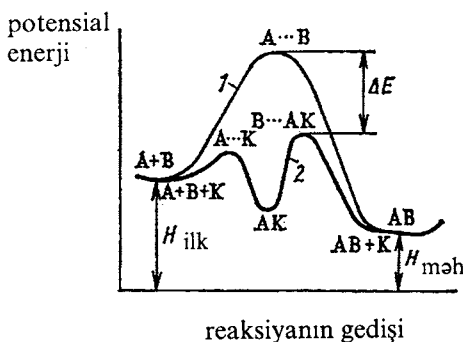
Heterogen prosesdə reaksiyalar katalizatorun səthində gedir. Odur ki, bərk katalizatorun fəallığı onun səthinin vəziyyətindən asılıdır. Məsələn, toz halında götürülmüş platinə nisbətən eyni çəki miqdarında tətbiq edilən platin lövhəsinin aktivliyi olduqca azdır. Buna görə də, katalizatordan bütöv deyil, başqa bir məsələli səth (asbest, gil, kömür və s.) üzərində xırdalanmış halda istifadə edirlər. Heterogen katalizə aşağıdakı prosesləri misal göstərmək olar:

1. Ammonyakın sintezi. Prosesdə ~3%-ə qədər K_2O ilə Al_2O_3 qarışığı olan dəmir götürülür.

2. Ammonyakın oksidləşməsi. Katalizator olaraq platin götürülür.

3. Kontakt üsulu ilə kükürd-dioksidin sulfat anhidridinə oksidləşməsi. Prosesdə katalizator olaraq vanadium 5-oksidi tətbiq edilir.

Katalizatorun reaksiyanın gedişinə təsir mexanizmi 6.5-cı şəkildə göstərilir.



Şəkil 6.5. Katalizator iştirak etdikdə (əyri 2) və etmədikdə (əyri 1) reaksiya gedişinin energetik sxemi

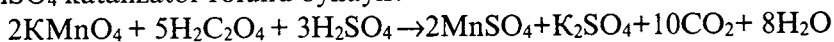
Qrafikdən aydın olur ki, katalizator iştirak etdikdə (2-ci əyri) reaksiyanın fəallaşma enerjisi ΔE_{kat} qədər azalır.

Reaksiyanın sürət sabitinin ifadəsində katalizatorun fəallaşma enerjisi mənfi üstlü kəsrin surətində olduğu üçün

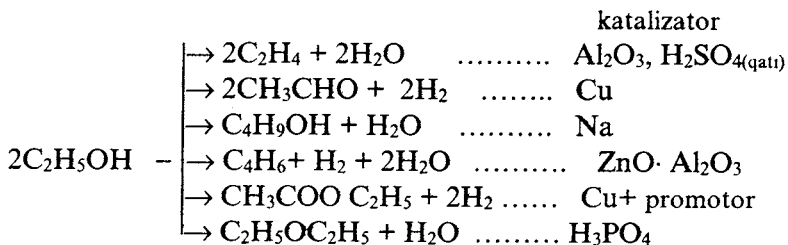
$$k = z e^{-\frac{E_{\text{kat}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{\text{kat}}}{R}}$$

fəallaşma enerjisinin cüzi azalması reaksiyanın sürətinin şiddətli artmasına səbəb olur.

Bəzi hallarda katalizator kimyəvi prosesin özündə əmələ gəlir. Belə reaksiyalara avtokatalitik reaksiyalar, hadisəyə isə avtokataliz deyilir. Avtokataliz prosesində reaksiyanın sürəti əvvəlcə yavaş olur, katalizator əmələ gəldikcə isə artır. Məsələn, quru hidrogen-flüorid metal və metal oksidlərinə praktiki olaraq təsir etmir. Ancaq $\text{MeO} + 2\text{HF} = \text{MeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ prosesində əmələ gələn su katalizator rolunu oynayaraq reaksiyanın sürətini kəskin surətdə artırır. Oksalat turşusunun kalium-permanqanatla oksidləşməsi prosesində əmələ gələn MnSO_4 katalizator rolunu oynayır:



Katalizatorlar selektiv xassəyə malik olur. Odur ki, eyni bir reaksiya üçün müxtəlif katalizator götürməklə həmin reaksiyanı müxtəlif istiqamətə yönəltmək olur. Bunu etil spirtinin misalında aşağıdakı sxem üzrə göstərək:



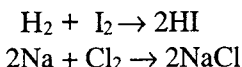
Heterogen katalizdə reaksiyaya daxil olan maddələrin qarşılıqlı təsiri katalizatorun səthində getdiyinə görə, belə proseslərdə adsorbsiya mühüm rol oynayır. Göstərilən prosesdə reaksiyada iştirak edən maddələr ilk növbədə katalizator tərəfindən adsorbsiya olunur. Buna görə də katalizatorun fəal mərkəzlərində maddələrin qatılığı artır və onların molekulları müəyyən dəyişikliyə uğrayaraq fəallaşır. Bununla əlaqədar olaraq, effektiv toqquşmaların sayı artır və proses sürətlənir.

Katalizator müəyyən müddətdən sonra öz fəallığını itirir. Buna səbəb kimyəvi reaksiyalarda alınan bəzi maddələrin və ya qarışıqların katalizatorun aktiv mərkəzlərini tutmasıdır. Belə maddələrə katalitik zəhər, prosesə isə katalizatorun zəhərlənməsi deyilir. Katalizatorun fəallığını bərpa etmək üçün sistemə az miqdar xüsusi qarışıqlar əlavə olunur. Bəzi hallarda katalizatorun aktivliyi sistemin özündə əmələ gələn qarışıqlar hesabına da bərpa oluna bilər. Katalizatorun fəallığını bərpa edən maddələrə promotorlar (fəallaşdırıcılar) deyilir. Məsələn, platinin fəallığını artırmaq üçün ona dəmir və ya alüminium əlavə edilir. Katalizatorun zəhərlənmə və fəallaşma prosesi mürəkkəbdir. S.Z.Roqinski hər iki prosesi birlikdə katalizatorun modifikasiyası adlandırır. O göstərir ki, katalizatorun zəhərlənməsi və fəallaşması onun modifikasiyasının ayrı-ayrı hallarıdır.

Kimya sənayesində katalizatorun rolu olduqca böyükdür. Hazırda kimya sənayesi məhsullarının 90%-i katalizatorların iştirakı ilə alınır. Məsələn, sulfat turşusunun istehsalı, ammonyakın, sintetik kauçukun, plastik kütlələrin alınması və s. katalitik proseslərdir. Təbiətdə fermentlər və ya enzimlər adlanan biokatalizatorların təsiri nəticəsində bitki və canlı orqanizmlərdə mürəkkəb kimyəvi proseslər gedir. Mədə şirəsində pepsin adlı ferment zülalların parçalanmasına katalitik təsir göstərir. İnsan orqanizmində 30 minə qədər müxtəlif ferment vardır.

6.6. Sadə və mürəkkəb reaksiyalar

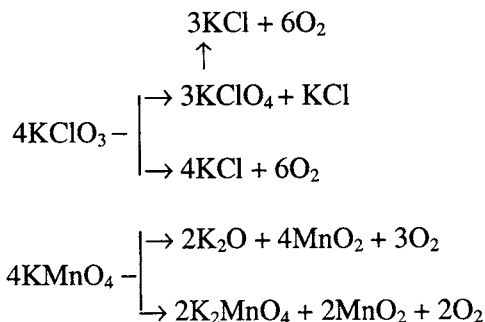
Sadə reaksiyalar yalnız bir elementar aktdan (mərhlədən) ibarət olur:



Əksər halda belə reaksiyaların getməsi üçün yüksək fəallaşma enerjisi (150-450 kC/mol) tələb olunur. Odur ki, valentcə doymuş molekullar arasında gedən reaksiyalara az təsadüf edilir.

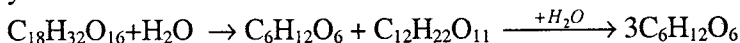
Reaksiyaların əksəriyyəti mürəkkəbdir, yəni iki və daha çox sayda reaksiyalardan ibarət olur. Hətta ilk baxışda sadə görünən H_2 və O_2 , yaxud H_2 və Cl_2 arasında gedən reaksiyalar əslində mürəkkəbdir. Mürəkkəb reaksiyalara misal olaraq dönən prosesləri, paralel, ardıcıl və qoşa şəkildə gedən reaksiyaları, eləcə də zəncirvari reaksiyaları göstərmək olar.

Paralel şəkildə gedən reaksiyaların hər birində eyni maddə iştirak edir. Məsələn, Bertolle duzunu və ya kalium-permanqanatı qızdırdıqda reaksiya iki istiqamətdə gedir.



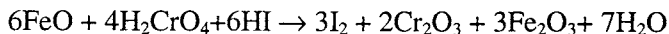
Paralel reaksiyalarda sürət nisbətən tez gedən reaksiyanın sürəti ilə təyin edilir.

Ardıcıl reaksiyalar bir neçə aralıq mərhələlərdən ibarət olur. Məsələn, trisaxaridin turş mühitdə hidrolizi ardıcıl gedən bir neçə reaksiyadan ibarətdir:



Bəzi hallarda bir reaksiya digər reaksiyanın iştirakı olmadan baş vermir. Məsələn, yodid turşusu bilavasitə xromat turşusu ilə

oksidləşmir. Lakin reaksiyada dəmir 2-oksidi iştirak etdikdə sərbəst yod alınır:



6.7. Fotokimyəvi reaksiyalar

Işıq şüasının təsiri nəticəsində gedən reaksiyalara fotokimyəvi reaksiyalar deyilir. Fotokimyəvi reaksiyalar iki qrupa bölünür: fotokimyəvi parçalanma və fotokatalitik reaksiyalar. *Fotokimyəvi parçalanma reaksiyaları fotoliz adlanır.* Bu növ reaksiyalara işığa həssas maddələrin, məsələn, fotoqrafiyada tətbiq olunan gümüş-halogenidlərin (AgBr, AgCl), hidrogen – peroksidin və s. parçalanması reaksiyaları aiddir. Fotoliz prosesində çevrilməyə məruz qalan maddə miqdarı ilə udulan enerji arasındakı asılılıq Eynşteynin fotokimyəvi ekvivalent qanunu (1912) ilə ifadə olunur. Bu qanuna görə maddələrin udduğu işıq miqdarı ilə baş verən kimyəvi reaksiya arasında mütənasiblik müşahidə olunur. Başqa sözlə desək, hər bir udulan enerji kvantı (hv) bir molekulun reaksiyaya daxil olmasına səbəb olur.

Fotokatalitik reaksiyalarda udulan enerji kvantı sanki katalizator rolunu oynayır, yəni reaksiyaya daxil olan maddələrin fəallaşmasına sərf olunur və proses öz-özünə davam edir. Məsələn, hidrogenlə xlor qarışığını ultrabənövşəyi şüa ilə zəngin olan işıqla şüalandırıqda öz-özünə davam edən zəncirvari reaksiya baş verir.

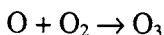
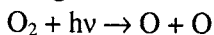
Bitkilərin inkişafında fotokimyəvi reaksiyaların rolu olduqca böyükdür. Məsələn, xüsusi katalizatorların- fermentlərin iştirakı ilə karbon qazı və suyun qarşılıqlı təsirindən karbohidratlar əmələ gəlir:



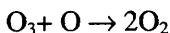
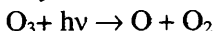
Fotosintez proseslərində günəş işığının bitkilər tərəfindən udulmasının əhəmiyyətini ilk dəfə rus alimi K.A.Timiryazev müəyyən etmişdir.

Fotosintez təbiətdə baş verən ən mühüm proseslərdən biridir. Təkcə onu qeyd etmək kifayətdir ki, suda və quruda olan bitkilərin fotosintezi nəticəsində hər il külli miqdarda enerji və oksigen ayrılır.

Ultrabənövşəyi radiasiyanın ($\lambda < 200 \text{ nm}$) təsiri nəticəsində atmosferdə oksigenin fotokimyəvi parçalanması prosesi gedir ki, bunun da nəticəsində ozon əmələ gəlir:



Bu prosesdə oksigen tərəfindən ultrabənövşəyi şüaların canlı orqanizm üçün təhlükəli olan qısa dalğalı şüaları udulur. Ozon isə öz növbəsində ultrabənövşəyi şüaların orta uzunluqlu ($\lambda < 300\text{nm}$) dalğalarını udaraq dissosiasiya edir:



Beləliklə, atmosferdə ozon ilə oksigen arasında müəyyən müvazinət saxlanılır ki, bunun da nəticəsində ultrabənövşəyi radiasiyanın yer səthinə olan mənfi təsiri məhdudlaşır.

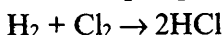
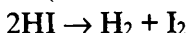
6.8. Reaksiyanın molekulyarlığı və tərtibi

Kimyəvi reaksiyanın elementar aktında eyni vaxtda iştirak edən molekulların sayına reaksiyanın molekulyarlığı deyilir. Elementar aktda iştirak edən molekulların sayına uyğun olaraq kimyəvi reaksiyaları monomolekulyar, bimolekulyar və trimolekulyar olmaqla üç qrupa bölürlər.

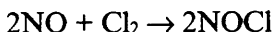
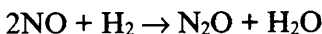
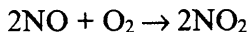
1. Kimyəvi reaksiyanın elementar aktında yalnız bir molekul kimyəvi çevrilməyə məruz qalırsa ($\text{A} \rightarrow \text{B} + \dots$), reaksiya monomolekulyardır:



2. Bimolekulyar (ikimolekulyar) reaksiyalarda iki eyni ($2\text{A} \rightarrow \text{B} + \dots$) və ya müxtəlif ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \dots$) molekullar iştirak edir:

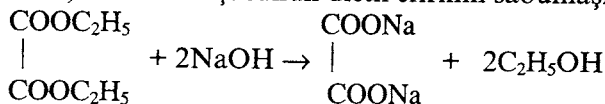


3. Trimolekulyar (üçmolekulyar) reaksiyalarda eyni vaxtda üç molekul iştirak edir ($2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \dots$; $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} + \dots$):

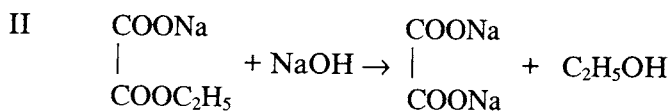
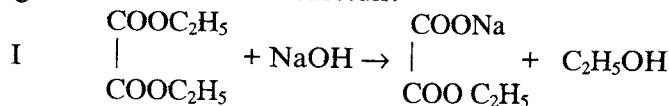


Təcrübədə trimolekulyar reaksiyalara nadir hallarda rast gəlmək olur. Çünki eyni vaxtda üç molekulun toqquşma ehtimalı azdır. Dörd molekulun eyni vaxtda görüşməsi ehtimalı isə iki molekulun görüşməsinə nisbətən 10^8 dəfə azdır. Odur ki, dördmolekulyar reaksiyalar məlum deyil.

Trimolekulyar reaksiyalar, adətən, bir neçə mərhələ üzrə gedir. Məsələn, oksalat turşusunun dietil efirinin sabunlaşma reaksiyası



aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:



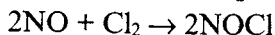
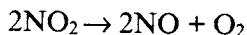
Mərhələlərlə gedən reaksiyaların sürəti müxtəlif olduqda, reaksiyanın ümumi sürəti yavaş gedən reaksiyanın sürəti ilə müəyyən edilir.

Reaksiyanın tərtibi kinetik tənliyə əsasən hesablanır. Məlumdur ki, $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{C} + q\text{D}$ ümumi şəkildə verilmiş tənlik üzrə gedən reaksiyanın sürəti belə ifadə olunur:

$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

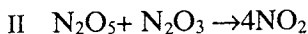
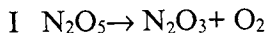
Kinetik tənlikdəki qüvvət göstəricilərinin cəminə $(m+n)$ reaksiyanın ümumi tərtibi deyilir. Bu əlamətə görə kimyəvi reaksiyalar birtərtibli, ikitərtibli və üçtərtibli olur.

Bir mərhələ üzrə gedən reaksiyaların tərtibi onların molekulyarlığı ilə uyğun gəlir. Məsələn, bəsit qazların, halogenlərin termiki dissosiasiyası, bəzi parçalanma reaksiyaları və s. monomolekulyar birtərtibli reaksiyalardır. İki və üçtərtibli reaksiyalara aşağıdakı misalları göstərmək olar:



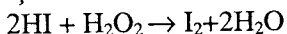
Reaksiya bir neçə mərhələ üzrə gedirsə, onun molekulyarlığı ilə tərtibi eyni olmur. Bu zaman reaksiyanın tərtibi yavaş gedən mərhələnin molekulyarlığına bərabər olur. Məsələn, diazot-penta-oksidin parçalanma reaksiyası $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ kinetik

tənliyə $v = k [N_2O_5]^2$ əsasən iki tərtibli olmalıdır. Əslində isə həmin reaksiya iki mərhələdə gedir:



Birinci mərhələ üzrə gedən reaksiyanın sürəti nisbətən zəif olduğundan prosesin ümumi sürətini xarakterizə edir. Odur ki, diazot-pentaoksidin parçalanma reaksiyası birtərtibli və monomolekulyardır.

Hidrogen-yodidin hidrogen-peroksidlə oksidləşməsi reaksiyasının mexanizmini nəzərdən keçirək:

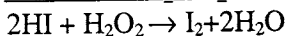
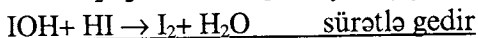
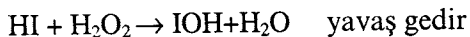


Təcrübə vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, hidrogen-yodidin qatılığını sabit saxlamaqla hidrogen-peroksidin qatılığını bir neçə dəfə artırısaq, reaksiyanın sürəti də ona uyğun olaraq iki, üç və s. dəfə artır. Deməli, reaksiyanın sürəti bu halda hidrogen-peroksidin qatılığına mütənasib olaraq artır: $v = k_1[H_2O_2]$. Bu hal üçün deyilir ki, reaksiya hidrogen-peroksiddə nəzərən birtərtibliyə.

Eyni qayda ilə hidrogen-peroksidin qatılığını sabit saxlamaqla, hidrogen-yodidin qatılığını artırıqda reaksiyanın sürəti də ona uyğun olaraq artacaq: $v = k_2[HI]^2$. Deməli, bu reaksiya hidrogen-yodiddə görə birtərtibliyə. Beləliklə, öyrənilən reaksiyanın sürəti hidrogen-peroksidlə hidrogen-yodidin qatılıqları hasili ilə düz mütənasibdir.

$$v = k_1[H_2O_2][HI]^2$$

Bu qayda ilə müəyyən etdik ki, hidrogen-yodidin hidrogen-peroksidlə oksidləşməsi reaksiyası trimolekulyar olmayıb, iki mərhələ üzrə gedən ikitərtibli bimolekulyar reaksiyadır.



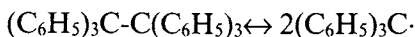
Beləliklə, reaksiyanın tərtibi təcrübəyə əsaslanan kinetik tənliyə görə təyin edildiyi halda, molekulyarlığı onun mexanizminə əsasən müəyyən edilir.

Reaksiyanın tərtibinin təcrübi yolla təyini onun mexanizminin öyrənilməsi üçün ən əlverişli üsuldur. Reaksiyanın mexanizmini və onun gedişinə təsir edən amilləri bildikdə isə, texnoloji proseslərdən daha səmərəli istifadə etmək olur.

Heterogen sistemlərdə faza səthində gedən reaksiyaların sürəti maddələrin qatılığından asılı olmadığı üçün sabit olur. Belə reaksiyalar sıfır tərtibli olur.

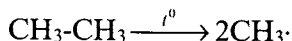
6.9. Sərbəst radikallar və zəncirvari reaksiyalar

Qoşalaşmamış valent elektronlarına malik olan hissəciklərə (atom, ion və ya atomlar qrupuna) sərbəst radikallar deyilir. Bunlar müxtəlif molekulardan qopan valentcə doymamış hissəciklərdir. Məsələn, sudan əmələ gələn $\text{OH}\cdot$, metandan $\text{CH}_3\cdot$, ammoniyakdan alınan $\text{NH}_2\cdot$ birvalentli sərbəst radikallardır (qoşalaşmamış elektron onun aid olduğu atomun üzərində nöqtə şəklində göstərilir). Elmə radikal termini Qyuton de Morvo və Lavuazye tərəfindən daxil edilmişdir. İlk sərbəst trifenilmetil radikalı 1900-cü ildə M. Qomberg tərəfindən alınmışdır:

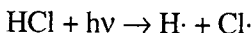
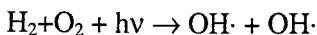
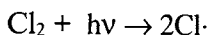
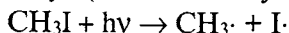


Başqa üzvi radikallardan fərqli olaraq trifenilmetil radikalının yaşama müddəti artıqdır. Bu fakt trifenilmetil radikalında valent elektronunun üç benzol halqasında olan π - elektronları ilə qarşılıqlı təsirdə olması ilə izah edilir və nəticədə radikalın sərbəst enerjisi azalır. Odur ki, valent elektronu ancaq bir karbon atomunda lokallaşmış metil radikalından fərqli olaraq, trifenilmetil radikalı kimyəvi cəhətdən az fəaldır.

Sərbəst radikalları müxtəlif üsullarla almaq olar. Məsələn, krekinq-prosesdə etanın termiki dissosiasiyası nəticəsində metil radikalları əmələ gəlir:

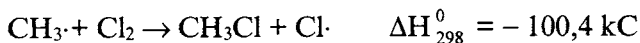
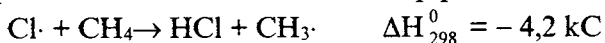


İşıq enerjisinin (fotonun) təsiri nəticəsində bir sıra maddələr fotokimyəvi parçalanmaya (fotodissosiasiya) məruz qalır:

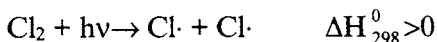


Molekullara α -, β -, γ - şüalarla və ya elektrik boşalması ilə təsir etdikdə də sərbəst radikallar əmələ gəlir. Radikalların fəallığı yüksək olduğundan sərbəst qala bilmir. Məsələn, iki metil radikalından etan $\text{H}_3\text{C}:\text{CH}_3$, hidrogen radikallarından isə hidrogen molekulu əmələ gəlir.

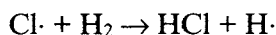
Bundan başqa sərbəst radikallar başqa molekullarla asanlıqla qarşılıqlı təsirdə olaraq onlardan təkelektronlu atomlar qoparır:



Radikalların iştirakı ilə gedən reaksiyaların fəallaşma enerjisi çox kiçikdir (0-40 kC) və belə reaksiyalar, adətən, bir neçə mərhələ ilə gedən zəncirvari reaksiyalardır. Belə reaksiyaların əsas xüsusiyyəti ondadır ki, prosesin ilk mərhələsi külli miqdarda molekulların fəallaşmasına səbəb olur. Prosesin mexanizmini hidrogen ilə xlor arasında gedən reaksiya misalında izah edək. Adi temperaturda və səpələnmiş işıq şüalarının təsirlə reaksiya demək olar ki, getmir. Qaz qarışığını qızdırdıqda və ya güclü işıqla (məsələn, maqnezium lentini yandırmaqla) təsir etdikdə reaksiya ani olaraq partlayışla gedir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, reaksiya bir neçə elementar mərhələlər üzrə gedir. Əvvəlcə reaksiyaya daxil olan qazlardan biri, məsələn, xlor molekulu işıq kvantının təsiri nəticəsində sərbəst radikallara ayrılır:



Əmələ gələn xlor radikalı hidrogen molekulu fəallaşdırır və o öz növbəsində xlorun başqa molekulu ilə reaksiyaya girir. Beləliklə, reaksiya axıra qədər gedir və hər yeni radikalın əmələ gəlməsində istilik ayrılır ($\Delta H < 0$):



+



+

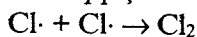


+



Göstərilən misalda hər fəal hissəcik bir zəncirin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Zəncirvari adlanan belə reaksiyalar üçün üç mərhələ xarakterikdir. Birinci mərhələdə sərbəst radikallar əmələ gəlir və prosesin bu mərhələsi zəncirin başlanmasından ibarətdir. İkinci mərhələdə təkrar olunan reaksiyalar hesabına zəncir uzanır və proses başa çatır. Nəticədə, hər udulmuş işıq kvantı təxminən yüz min hidrogen-xlorid molekulu əmələ gəlməsinə səbəb olur. Prosesin

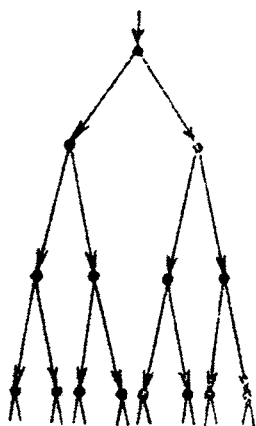
sonuncu mərhələsində zəncirin qırılması halları baş verə bilər ki, bu da sərbəst radikalların bir-biri ilə toqquşması nəticəsində mümkündür:



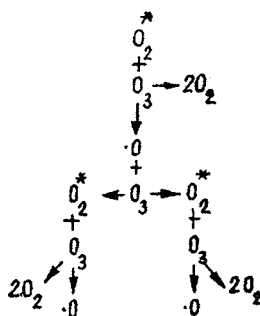
Zəncirin qırılması çox nadir halda, həm də o zaman mümkündür ki, radikalların birləşməsindən ayrılan enerji qabın divarına ötürülsün, yaxud başqa maddə molekulu tərəfindən udulsun.

Beləliklə, reaktorun forması və ya kənar qatışıqlar zəncirvari reaksiyaların sürətini azalda bilər. Məsələn, mühərrik yanacaqlarına dəmir-pentakarbonil, yaxud tetraetil-qurğuşunun əlavə edilməsi nəticəsində silindrdə baş verən vaxtsız partlayışın (detonasiyanın) qarşısı alınır. Belə maddələrin termiki parçalanmasından alınan bərk hissəciklər prosesin enerjisini udur və beləliklə zəncir qırılır.

Şaxələnməmiş zəncirvari prosesin ayrı-ayrı elementar reaksiyalarında aktiv mərkəzlərin sayı çoxalmır. Əksər hallarda hər bir sərbəst radikal iki və daha çox radikal əmələ gətirir ki, bunların da hərəsi bir zəncirin yaranmasına səbəb olur. Nəticədə, reaksiya daha böyük sürətlə gedir və proses partlayışla başa çatır. Belə reaksiyalara şaxəli zəncirvari reaksiyalar deyilir (şəkil 6.6). Məsələn, ozonun parçalanması (şəkil 6.7), suyun bəsit maddələrdən əmələ gəlməsi reaksiyaları şaxəli zəncirvari reaksiyalardır. Bunlardan suyun əmələ

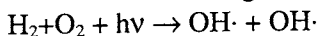


Şəkil 6.6 . Şaxəli zəncirvari reaksiyalar

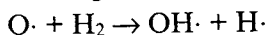
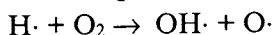
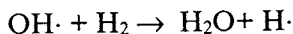


Şəkil 6.7. Ozonun parçalanması sxemi. (O_2^* - həyəcanlanmış oksigen molekuludur)

gəlməsi reaksiyasını nəzərdən keçirək. Hidrogen və oksigenin bərabər həcmdə götürülmüş qarışığını qızdırdıqda və ya ona elektrik boşalması ilə təsir etdikdə iki hidroksid radikalı əmələ gəlir:



Alınan fəal hissəciklərin təsiri nəticəsində zəncir uzanır:



Göründüyü kimi, hər dəfə iki sonuncu aktda bir radikal əvəzinə iki ($\text{OH}\cdot$ və $\text{O}\cdot$, yaxud $\text{OH}\cdot$ və $\text{H}\cdot$) sərbəst radikal əmələ gəlir. Beləliklə, aktiv hissəciklərin sayı həndəsi silsilə üzrə artdığı üçün reaksiyanın sürəti şiddətlənərək partlayışla nəticələnir.

Polimerləşmə reaksiyalarında, yanma, krekinq və partlayışla gedən proseslərdə zəncirvari reaksiyaların rolu böyükdür.

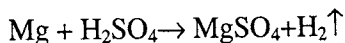
Zəncirvari reaksiyalar haqqındakı müasir təlim rus alimi N.N.Semyonov və ingilis alimi S.N.Xinşelvud tərəfindən yaradılmışdır. Onlar bu sahədə apardıqları işlərə görə Nobel mükafatı ilə təltif olunmuşlar.

Zəncirvari reaksiyalara atom reaktorlarında aparılan və atom bombalarının partlayışı zamanı baş verən reaksiyalar da aiddir. Belə proseslərin gedişində fəal hissəcik rolunu neytron oynayır. Neytron nüvəyə daxil edildikdə nüvə parçalanır və bu zaman ayrılan enerji ilə birlikdə yeni neytronlar əmələ gəlir. Bunlar da nüvə çevrilmələri prosesinin davam etməsinə imkan yaradır.

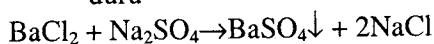
6.10. Dönən və dönməyən kimyəvi reaksiyalar.

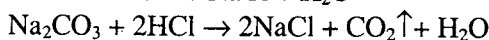
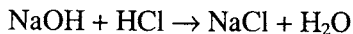
Kimyəvi tarazlıq

Kimyəvi reaksiyaları, prosesin istiqamətinə görə dönən və dönməyən olmaqla iki qrupa bölürlər. *Yalnız bir istiqamətdə gedən reaksiyalara dönməyən reaksiyalar deyilir.* Reaksiyaların axıra qədər getməsi üçün alınan məhsullardan biri qaz və ya çöküntü halında ayrılmalı, yaxud az dissosiasiya edən maddə, yəni zəif elektrolit olmalıdır:

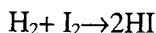


duru



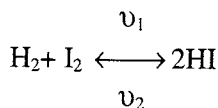


Kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti dönəndir. Proses qapalı sistemdə aparıldıqda isə heç bir reaksiya axıra qədər getmir. *Eyni şəraitdə bir-birinə əks istiqamətdə gedən reaksiyalara dönən reaksiya deyilir.* Proses o zaman dönən olur ki, reaksiya məhsulları yenidən qarşılıqlı təsirdə olaraq ilkin maddələrə çevrilsin. Məsələn, adi temperaturda və qapalı qabda hidrogen ilə yod buxarları reaksiyaya girərək hidrogen-yodid əmələ gətirir:

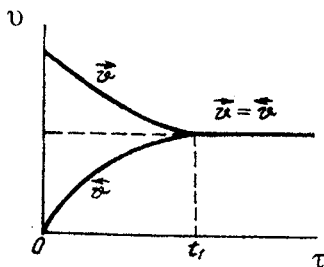


Digər tərəfdən, həmin şəraitdə hidrogen-yodidi ayrıca saxladıqda, müəyyən vaxtdan sonra bənövşəyi rəngli yod buxarları əmələ gəlir ki, bu da hidrogen-yodidin parçalanmasını göstərir: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

Bərabərlik işarəsini əks istiqamətli oxlarla əvəz edərək hər iki reaksiyanı ümumi tənliklə ifadə etmək olar:



Reaksiyanın ilkin mərhələsində düzünə proses sürətlə gedir. Hidrogen-yodidin qatılığı müəyyən həddə çatdıqda əksinə reaksiya başlanır və o, ilkin maddələrə parçalanır. Nəhayət, elə hal yaranır ki, hər iki istiqamətdə gedən reaksiyaların sürəti bərabərləşir və sistemdə dinamik tarazlıq yaranır. *Dönən prosesdə düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətinin bərabərləşdiyi hala kimyəvi tarazlıq deyilir* (şəkil 6.8).



Şəkil 6.8. Düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətinin zamandan asılılığı

Kütlələrin təsiri qanununa əsasən hər iki reaksiyanın sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$v_1 = k_1[H_2][I_2] \quad v_2 = k_2[HI]^2$$

Tarazlıq halında $v_1=v_2$ olduğundan yazıa bilərik:

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Tənlikdə K müəyyən temperaturda sabit olan iki kəmiyyətin nisbətini əvəz edir və *tarazlıq sabiti* adlanır. Onun qiyməti temperaturdan asılı olaraq dəyişir.

Qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun artması həmişə k_1 və k_2 kəmiyyətlərinin artmasına səbəb olur. Lakin k_1/k_2 nisbətinin qiyməti azala da bilər. Bu onunla izah edilir ki, temperatur dəyişdikdə düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürəti bərabər olmur. Başqa sözlə desək, bu hal k_1 və k_2 sabitlərinin hansının daha sürətlə artmasından asılıdır. $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ tənliyi üzrə gedən reaksiyada temperatur artdıqca əksinə proses düzünə gedən reaksiyaya nisbətən sürətlə gedir ($k_2 > k_1$). Odur ki, bu misalda temperaturun artması tarazlıq sabitinin qiymətini azaldır.

Tarazlıq sabitinin qiyməti nə qədər böyük olsa, tarazlıq halında son məhsulların qatılığı da çox olar. Tarazlıq sabitinin qiyməti düzünə gedən reaksiyanın əksinə gedən reaksiyaya nisbətən neçə dəfə sürətlə getdiyini göstərir. Əksər reaksiyalarda temperatur dəyişdikdə, k_1 və k_2 sabitlərinin qiymətləri təxminən eyni dərəcədə dəyişir. Belə hallarda tarazlıq sabiti temperaturdan az asılı olur.

Sürət sabitinin temperaturdan asılılıq ifadəsini düzünə və əksinə gedən reaksiyalar üçün yazıaq:

$$k_1 = A_1 e^{-E'_f / RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{E''_f / RT}$$

$$\text{Tarazlıq halında} \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E'_f / RT}}{A_2 e^{E''_f / RT}} = A e^{-(E'_f - E''_f) / RT}$$

olur.

Düzünə və əksinə gedən reaksiyaların fəallaşma enerjilərinin fərqi entalpiya dəyişikliyinə göstərir:

$$E'_f - E''_f = \Delta H$$

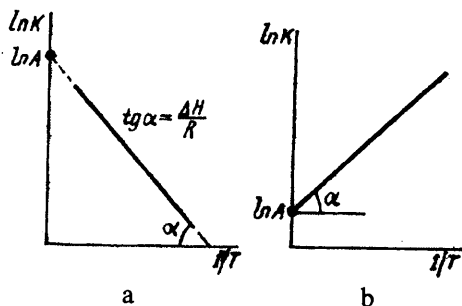
Onda

$$K = Ae^{-\Delta H/RT}$$

və ya

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{olur.}$$

$\ln K$ ilə $1/T$ arasındakı asılılığı qrafiki şəkildə ifadə edək. Bunun üçün absis oxunda temperaturun tərs qiymətini ($1/T$ -ni) ordinat oxunda isə $\ln K$ -nı göstərək (şəkil 6.9).



Şəkil 6.9. Düz xəttin meyl bucağının tangensinə görə reaksiyanın entalpiyasının təyini: a) endotermik proses, b) ekzotermik proses

Meyl bucağının tangensinə görə fəallaşma enerjisini və bununla da reaksiyanın entalpiyasını hesablamaq olar.

Endotermik proseslərdə ($\Delta H > 0$) temperatur artdıqda tarazlıq sabitinin qiyməti artır. Ekzotermik proseslərdə ($\Delta H < 0$) isə temperaturun artması tarazlıq sabitinin qiymətini azaldır.

Ümumi şəkildə döənən reaksiyalar $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$ üçün tarazlıq sabiti belə ifadə olunur:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Tənlik kimyəvi tarazlığın formuludur və kütlələrin təsiri qanununu ümumi şəkildə ifadə edir. Aydındır ki, tarazlıq halında reaksiya nəticəsində alınan maddələrin tarazlıq qatılıqları hasilinin, reaksiyaya daxil olan maddələrin tarazlıq qatılıqları hasilinə nisbəti sabitdir.

Maddələrin tarazlıq halına uyğun gələn qatılığına tarazlıq qatılığı deyilir. Tarazlıq qatılığı məlum olduqda tarazlıq sabitinin qiymətini və maddələrin ilkin qatılığını hesablamaq olar. Tutaq ki, $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ tənliyi üzrə gedən reaksiyada tarazlıq aşağıdakı halda yaranmışdır: $[H_2] = 0,004 \text{ mol/l}$, $[I_2] = 0,025 \text{ mol/l}$, $[HI] = 0,08 \text{ mol/l}$.

Əvvəlcə tarazlıq sabitinin qiymətini hesablayaq:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0,08^2}{0,004 \cdot 0,025} = 64$$

Reaksiyanın tənliyi göstərir ki, bir mol hidrogenlə bir mol yodun qarşılıqlı təsirindən iki mol hidrogen-yodid əmələ gəlir. Deməli, 0,08 mol hidrogen-yodid almaq üçün 0,04 mol hidrogen və 0,04 mol yod tələb olunur. Buradan da onların ilkin qatılıqlarını hesablamaq olar:

$$[H_2] = 0,004 + 0,04 = 0,044 \text{ mol/l}$$

$$[I_2] = 0,025 + 0,04 = 0,065 \text{ mol/l}$$

Tarazlıq sabiti maddələrin təbiətindən və temperaturdan asılı olub, onların qatılığından asılı deyildir. Bu onunla izah olunur ki, tarazlıqda olan maddələrdən birinin qatılığını dəyişdikdə müvəqqəti olaraq, düzünə və əksinə reaksiyaların birinin sürəti digərinə nisbətən çox dəyişir. Müəyyən vaxtdan sonra hər iki istiqamətdə sürətlər bərabərləşir və yeni tarazlıq halı yaranır. Əvvəlki tarazlıq qatılığından fərqli olaraq yeni tarazlıq halında qatılığın yeni qiymətləri alınır. Lakin tarazlıq qatılıqları elə dəyişir ki, onların nisbəti tarazlıq ifadəsini ödəyir və K sabit qalır. Bu səbəbdən tarazlıq sabiti qatılıqdan asılı olmur.

6.11. Kimyəvi tarazlığa təsir edən amillər.

Le-Şatelye prinsipi

Xarici şərait dəyişmədikdə sistemin tarazlıq halı bir müddət sabit qala bilər. Xarici şərait dedikdə, temperatur, təzyiq (maddələr qaz halda olduqda) və qatılıq nəzərdə tutulur. Bunlardan birini dəyişdikdə tarazlıq pozulur və reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı yeni tarazlıq halı yaranana qədər dəyişir. Aydındır ki, bu halda tarazlıq qatılıqları qiymət etibarilə əvvəlkindən fərqlənir. *Sistemin bir tarazlıq halından başqasına keçməsinə kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsi deyilir.* Tarazlığın xarici şəraitdən asılılığı 1884-cü ildə fransız alimi A. Le-Şatelye tərəfindən müəyyən edilmişdir. Bu asılılıq Le-Şatelye prinsipi adlanır və belə ifadə olunur: *Kimyəvi tarazlıqda olan sistemə xaricdən*

təsir edilərsə, tarazlıq xarici təsiri azaldacaq istiqamətdə yerini dəyişər. Le-Şatəlye prinsipini izah etmək üçün temperatur, təzyiq və qatılığın tarazlıq halına göstərdiyi təsiri araşdıraraq.

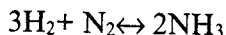
Temperaturun təsiri. Kimyəvi tarazlıqda olan sistem qızdırıldıqda Le-Şatəlye prinsipinə əsasən, tarazlıq istiliyin udulması, soyudulduqda isə istiliyin ayrılması istiqamətində yerini dəyişəcəkdir. Başqa sözlə, sistemə xaricdən istilik verildikdə endotermik proseslər güclənərək temperaturu azaltmağa, əksinə sistem soyudulduqda ekzotermik reaksiyalar intensivləşərək, onun temperaturunu azaltmağa çalışacaqdır.

Suyun oksigen və hidrogendən əmələgəlmə reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



Tənlikdən göründüyü kimi suyun əmələ gəlməsi istiliyin ayrılması ilə, parçalanması isə istiliyin udulması ilə gedir. Odur ki, temperaturu artırıdıda sistemdə əks-təsir göstərən, yəni temperaturun artmasına sanki mane olan proses yaranır. Bu proses isə istiliyin udulması nəticəsində suyun parçalanması istiqamətində gedən endotermik prosesdir. Əksinə, temperaturu azaltdıqda tarazlıq suyun əmələ gəlməsi istiqamətində öz yerini dəyişir ki, bu da istiliyin xaric olması ilə nəticələnir. Beləliklə, temperatur artdıqda tarazlıq endotermik, azaldıqda isə ekzotermik reaksiya istiqamətində öz yerini dəyişir.

Təzyiqin təsiri. Qazlar arasında gedən reaksiyalarda təzyiqin dəyişməsi reaksiyanın tarazlıq halına böyük təsir göstərir. Bunu ammoniyakın sintezi misalında izah edək:

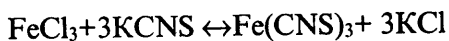


Tənlikdən aydın olur ki, üç mol hidrogenlə bir mol azotdan iki mol ammoniyak əmələ gəldikdə sistemin təzyiqi iki dəfə azalır. Odur ki, təzyiqin artması tarazlığın sağa, yəni ammoniyakın əmələ gəlməsi istiqamətində dəyişməsinə səbəb olur. Beləliklə, qazlar arasında gedən reaksiyalarda tarazlığı molekulların sayca azalması istiqamətində yönəltmək üçün sistemin təzyiqini artırmaq, əks halda isə azaltmaq lazımdır. Reaksiya nəticəsində molekulların sayı sabit qaldıqda, təzyiqin dəyişməsi sistemin tarazlığını pozmur.

Qatılığın təsiri. Le-Şatəlye prinsipi baxımından kimyəvi tarazlıqda olan maddələrdən birinin qatılığının (və ya təzyiqinin) artması, tarazlığı həmin qatılığı azaltmaq istiqamətinə yönəldəcəkdir. Qatılığın azalması

isə tarazlığı azalan qatılığın artması tərəfə yerdəyişməsinə səbəb olacaqdır. Başqa sözlə, *başlanğıc maddələrdən birinin qatılığının artması və yaxud reaksiya məhsullarından birinin qatılığının azalması tarazlığı düzünə istiqamətə yönəldəcəkdir. Lakin reaksiya məhsullarından hər hansı birinin qatılığının artması və habelə başlanğıc maddələrindən birinin qatılığının azalması tarazlığı əksinə istiqamətləndirəcəkdir.* Bu halda reaksiya məhsulları başlanğıc maddələrə çevriləcəkdir.

Qatılığın dəyişməsinin tarazlığın istiqamətinə təsiri aşağıdakı misalda izah edilir. Üçvalentli dəmir duzlarına kalium-rodanid və ya ammonium rodanidlə təsir etdikdə, al qırmızı rəngdə dəmir 3-rodanid əmələ gəlir:



Reaksiyaya daxil olan maddələrdən birinin qatılığını artırıqda tarazlıq reaksiya məhsulları tərəfə öz yerini dəyişir. Bunu məhlulun rənginin tündləşməsi ilə müşahidə etmək olar. Əksinə, reaksiya məhsullarından birinin qatılığını artırıqda tarazlıq ilkin maddələr tərəfə yerini dəyişir və dəmir 3-rodanidin qatılığı azaldığından məhlulun rəngi açılır.

6.12. Heterogen sistemlərdə faza tarazlığı

Kimyəvi sistemlərin öyrənilməsində faza və komponent anlayışının rolu böyükdür. *Heterogen sistemin görünən səthlə bir-birindən ayrılan, fiziki-kimyəvi xassələri və tərkibi eyni olan homogen hissəsinə faza deyilir.* Məsələn, su birfazlı sistemdir. $\text{Su} \leftrightarrow \text{buz}$ sistemində isə suyun və buzun kimyəvi tərkibinin eyni olmasına baxmayaraq, xassə etibarilə fərqləndiklərindən həmin sistem ikifazalıdır. Üçfazlı sistemlərə misal olaraq su-buz-buxar və ya $\text{Zn} - \text{HCl} - \text{H}_2$ qarışığını göstərmək olar.

Sistemdən ayrıla bilən və ondan kənarda mövcud olan tərkib hissələrinə komponent deyilir. Məsələn, kalium-xlorid məhlulunun komponentləri duz və sudur. Lakin məhluldakı kalium və xlorid ionları təcrid olunmuş şəkildə mövcud ola bilmədiklərindən komponent sayılmır. Üçfazlı sistemlərdən buz-su-buxar bir komponentli sistemdir. Çünki, burada H_2O tərkibinə malik olan yalnız bir komponent iştirak edir. Azot, oksigen və karbon 4-oksidi qaz qarışığını (məsələn, havada) təşkil edən sistemin birfazlı olmasına baxmayaraq,

onların hər biri sərbəst halda mövcud ola bildikləri üçün üçkomponentlidir.

Heterogen sistemlərin xassələri komponentlərin sayı ilə müəyyən edilir. Reaksiya getməyən sistemlərdə komponentlərin sayı sistemdə iştirak edən maddələrin sayına bərabər olur. Bu halda komponent və asılı olmayan komponent anlayışları eyni mənə daşıyır. Sistemdə reaksiya gedən hallarda isə bu anlayışlar fərqlənir. Belə ki, sistemin asılı olmayan komponentlərinin sayı ümumi komponentlərin sayından sistemdə mümkün olan reaksiyaların sayını çıxmaqla tapılır. Məsələn, $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ üç komponentli sistemdə yalnız bir reaksiya (NH_4Cl ilə H_2O arasında) mümkün olduğundan, asılı olmayan komponentlərin sayı ikidir.

Məlumdur ki, sistemin tarazlıq halı temperatur, təzyiq və qatılıqdan asılıdır. Bəzi hallarda tarazlıq halını pozmadan bu parametrləri dəyişmək olar. Məsələn, su və buxardan ibarət sistemdə temperaturu sabit saxlamaqla təzyiqi artırısaq, sistemin ikifazlılığı pozulmur. Eləcə də, doymuş məhlul soyudulduqda çöküntünün artmasına baxmayaraq sistem yenə də iki fazadan (düz-məhlul) ibarət olur.

Fazaların sayını dəyişmədən müəyyən həddə qədər ixtiyari dəyişdirilə bilən parametrlərin sayına sistemin sərbəstlik dərəcəsi deyilir. Sərbəstlik dərəcəsi sistemin variantlılığını müəyyən edir.

Parametrlərdən birinin təklidə dəyişdirilməsi fazalardan birinin pozulmasına (sıradan çıxmasına) səbəb olur. Məsələn, bildiyimiz kimi, su 1 atm. təzyiqdə və 100°C -də qaynayır. Təzyiqi sabit saxlamaqla temperaturun artırılması suyun buxarlanmasına səbəb olur. Deməli, su-buxar sisteminin yalnız bir sərbəstlik dərəcəsi vardır. Başqa sözlə desək, su-buxar sistemi birvariantlıdır. Sərbəstlik dərəcəsinin sayı iki (bivariantlı), daha çox (poli və ya çoxvariantlı) olan sistemlər də vardır. Məsələn, yalnız buxardan ibarət olan sistem ikivariantlıdır. Çünki buxarın kondensləşməsinə yol verməyən həm təzyiqi, həm də temperaturu bir-birindən asılı olmadan dəyişmək mümkündür.

Buz-su-buxar sistemi üçün temperatur və təzyiqin az da olsa dəyişdirilməsi tarazlığın pozulmasına səbəb olur. Odur ki, bu sistemin sərbəstlik dərəcəsi yoxdur. Sərbəstlik dərəcəsi olmayan sistemlərə variantsız (nonvariantlı) sistemlər deyilir.

Kimyəvi tərkibi dəyişmədən, maddənin bir fazadan başqasına keçməsi prosesində yaranan tarazlığa faza tarazlığı deyilir. Belə

tarazlığa misal olaraq buxarlanma, ərimə, kondensləşmə kimi prosesləri göstərmək olar.

Tarazlıqda olan heterogen sistemin sərbəstlik dərəcəsi, faza və komponentlərinin sayı arasındakı asılılıq 1876-1878-ci illərdə D.U.Hibbs tərəfindən müəyyən edilmiş və fazalar qaydası adlanır. Tarazlıq halında fazaların sayı F , asılı olmayan komponentlərin sayı K və sərbəstlik dərəcəsi S ilə işarə edilsə, fazalar qaydasını aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

$$S = K - F + 2$$

Tənlikdə tarazlıq halına yalnız təzyiq və temperaturun təsiri nəzərə alınır. Tarazlığa başqa amillər də, məsələn, elektrik sahəsi təsir göstərdikdə tənlik bu şəkllə düşər:

$$S = K - F + 3$$

Əksinə, sistem bərk və maye fazalardan ibarət olduqda təzyiqin dəyişməsi tarazlıq halına praktiki olaraq təsir göstərmədiyindən fazalar qaydası belə ifadə olunur:

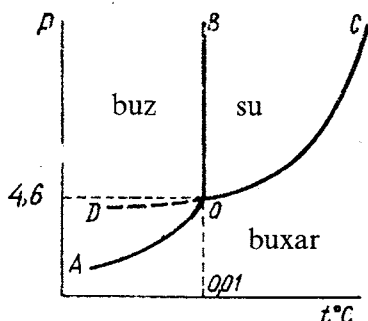
$$S = K - F + 1$$

Heterogen sistemdə komponentlərin və fazaların sayı məlum olduqda, sistemin sərbəstlik dərəcəsinin sayını müəyyən etmək olar. Məsələn, birkomponentli heterogen sistemin sərbəstlik dərəcəsi $S = 3 - F$ olar. Buradan aydın olur ki, birləşməli sistem üçün $S=2$, ikifazlı sistem üçün $S=1$ və üçfazlı sistem üçün isə $S=0$ olur. Deməli, birkomponentli sistemdə tarazlıqda olan fazaların sayı üçdən çox ola bilməz. Çünki, bu halda sərbəstlik dərəcəsinin sayı mənfi ədəd alınar ki, bunun da fiziki mənası yoxdur.

Beləliklə, bir fazalı sistem üçün $S=2$ o deməkdir ki, bu halda tarazlığı pozmadan temperaturu və ya təzyiqi müəyyən həddə qədər dəyişmək olar. Bunlardan birinin dəyişməsi başqasının dəyişməsindən asılı olmur.

Sərbəstlik dərəcəsi birə bərabər olduğu halda tarazlığı saxlamaqla, yalnız bir parametr dəyişdirilə bilər. İkinci parametr isə bundan asılı olaraq dəyişir. Nəhayət, $S=0$ olduqda, tarazlıq halı təzyiq və temperaturun konkret qiymətlərində sabit qala bilər. Məsələn, su-buxar sistemi yalnız temperatur $+0,01^{\circ}\text{C}$ və təzyiq 4,6 mm cıvə sütunu olduqda mövcud ola bilər. Odur ki, sərbəstlik dərəcəsi olmayan sistemin tarazlığını pozmadan parametrlərin heç birini dəyişmək mümkün deyil.

Fəza tarazlığının öyrənmək üçün qrafik üsullardan istifadə olunur. Bu məqsədlə təcrübədə əldə edilmiş nəticələr əsasında hal diaqramları qurulur. Hal diaqramları bu və ya digər fazanın tarazlıq halının hansı şəraitdə daha davamlı olmasını müəyyən etməyə imkan verir. 6.10-cu şəkildə suyun hal diaqramı verilmişdir.



Şəkil 6.10. Suyun hal diaqramı

Diaqramda göstərilən hər bir faza onun müəyyən sahəsinə uyğun gəlir. Faza tarazlığı OA, OC və OB əyriləri şəklində ifadə olunur. Bunlardan, OA əyrisi buz- buxar, OC əyrisi su-buxar, OB əyrisi isə buz-su sisteminin tarazlıq halına uyğun gəlir (OD əyrisi soyudulmuş su-buxar sisteminin tarazlıq halıdır).

Nəzərdən keçirilən əyrilərin hər biri ikifazlı sistemi xarakterizə edir ($F=2$, $S=1$, $K=1$) ki, bunlar da birvariantlı sistemlərdir. Əyrilərin kəsişdiyi «0» nöqtəsi üç faza (buz-su-buxar) arasında yaranan tarazlıq halına uyğun gəlir və üçlü nöqtə adlanır ($F=3$, $K=1$, $S=0$). Birfazlı sahələrdə (buz, su, buxar) sistem ikivariantlıdır ($F=1$, $K=1$, $S=2$).

6.13. Adsorbsiya

Səthi aktiv maddələrin səthində maye və qazların udulmasına adsorbsiya deyilir. Səthi aktiv maddələr adsorbentlər, adsorbsiya olunan maddələr isə adsorbatlar adlanır. Məsələn, benzolun buxarları fəallaşdırılmış kömür səthində udularsa, burada benzol adsorbat, kömür isə adsorbent rolunu oynayır. Səthdə udulan maddə miqdarına adsorbsiya miqdarı deyilir. Bu miqdar adsorbentin xüsusi səthindən asılıdır. Adsorbentin xüsusi səth sahəsi nə qədər böyük olarsa, udulan maddənin miqdarı da o qədər çox olar.

Bir qram adsorbentə uyğun gələn səthə xüsusi səth deyilir və riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$S_0 = \frac{S}{m}$$

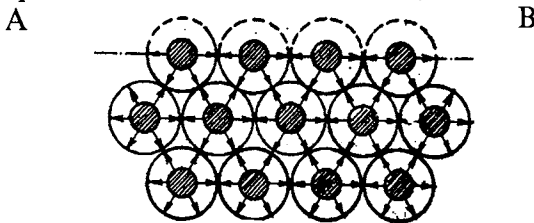
$$m = dV \text{ olduğundan } S_0 = \frac{S}{dV} \text{ olar.}$$

burada: S_0 – adsorbentin xüsusi səth sahəsi, S – adsorbentin səth sahəsi, m – adsorbentin kütləsi, d – adsorbentin sıxlığı, V isə onun həcmidir.

S/V nisbətində adsorbentin disperslik dərəcəsi deyilir. Deməli, adsorbentin disperslik dərəcəsi çox olduqda onun xüsusi səth sahəsi artır, bununla da adsorbsiya miqdarı çoxalır.

Bəzi hallarda adsorbsiya olunan maddə adsorbentin səthində həll olaraq onun daxilinə, kütləsinə keçir. Belə ikinci prosesə adsorbsiya prosesi deyilir. Bu zaman səth boşalır və adsorbsiya olunan maddənin yeni payları adsorbsiya olunmağa başlayır. Məsələn, hidrogenin palladiumun səthində udulması məhz belə gedir.

Adsorbsiya və adsorbsiya proseslərinə birlikdə sorbsiya deyilir. Ağac kömürünün adsorbsiya qabiliyyəti XVII əsrdə rus alimi akademik T.Y.Lovits tərəfindən kəşf edilmişdir. Birinci dünya müharibəsində zəhərləyici qazlardan qorunmaq üçün əleyhqazlarda fəallaşmış ağac kömüründən istifadə olunmuşdur. Adsorbsiya prosesinin mexanizmi aşağıdakı kimi izah olunur. Adsorbentin daxili hissəciklərinin cazibə qüvvəsi öz aralarında tarazlaşır, səthdə yerləşən hissəciklərin ilişmə qüvvələri isə əvəz olunmadığından onlarda bir qədər enerji ehtiyatı olur (şəkil 6.11). Buna səth enerjisi deyilir. Bu enerji hesabına səthdə adsorbsiya olunan molekullar fəallaşır. Məsələn, qaz molekullarının daxili rabitəsi qırılır və onlar sərbəst atomlara çevrilir.



Şəkil 6.11. Adsorbsiya qüvvələrinin sxemi. AB – sorbentin səthidir

Adsorbsiya istiliyin ayrılması ilə gedir. Odur ki, temperaturun azalması adsorbsiya prosesini sürətləndirir.

Bir çox hallarda adsorbsiya prosesi kimyəvi reaksiya kimi başa çatır. Belə ki, sorbent üzərində udulan maddələr bir-biri ilə reaksiyaya girə bildikləri kimi, udulan maddə sorbentlə də reaksiyaya daxil ola bilər. Birinci tip reaksiyalarda sorbent özü katalizator rolunu oynadığından həmin reaksiyalar katalitik reaksiyalara aid edilir. İkinci tip reaksiyalar isə seçici adsorbsiya reaksiyaları olmaqla, kimyəvi sorbsiya reaksiyaları adlanır. Bu proses fəal səthin xarakterinin dəyişməsi ilə başa çatır. Məsələn, silikagel tərəfindən qələvilərin udulması bu tip reaksiyalardır.

Sorbsiya prosesləri adsorbent və adsorbatın təbiətindən, qatılığından, temperaturdan, təzyiqdən və s. asılı olur. Temperaturun sabit qiymətində adsorbsiya miqdarının qatılıqdan və ya təzyiqdən asılılığına adsorbsiya izotermi deyilir. Əgər adsorbsiya bərk səthdə baş verərsə, bu halda adsorbsiya izotermi Freyndlix tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\frac{a}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

burada: c – adsorbatın tarazlıq qatılığı, a – adsorbsiya miqdarı, m – adsorbentin miqdarı; k – adsorbsiya tarazlığı sabiti; $1/n$ isə adsorbsiya vuruğudur.

Həmin amillər eyni cür adsorbsiya tarazlığına da təsir göstərir. Adsorbsiya tarazlığı dedikdə, adsorbsiya ilə desorbsiya proseslərinin tarazlığı başa düşülür. Başqa sözlə, fəal səth adsorbat tərəfindən tutulduqdan sonra müəyyən təsir nəticəsində udulan molekulardan bir qismi səthdən qopur (desorbsiya olunur) və əvəzində səthdə yeni molekulalar adsorbsiya olunur. Nəhayət, səthdə udulan molekulaların sayı ilə, səthdən ayrılan molekulaların sayı bərabərləşir. Bu prosesə adsorbsiya tarazlığı və ya adsorbsiya-desorbsiya tarazlığı deyilir. Adsorbentlər iki əsas qrupa bölünür.

1. Hidrofob və ya qeyri-polyar adsorbentlər. Bu tip adsorbentlər həll olmuş maddələri polyar həlledicilərdən udaraq ayıra bilir. Belə adsorbentə fəallaşmış kömürü misal göstərmək olar.

2. Hidrofil və ya polyar adsorbentlər. Belə adsorbentlər qeyri-polyar və ya az polyar həlledicilərdə həll olan maddələri ayırmaq üçün işlədilir. Bunlara misal olaraq silikagel, alüminium-oksidi və aktiv gilləri göstərmək olar. Adsorbentlər neytral, turş və əsasi xassəli olur. Neytral

adsorbentlərə kalsium-karbonat, maqnezium-sulfat, saxaroza, turş adsorbentlərə silikagel, alümosilikatlar, əsasi xassəli adsorbentlərə isə alüminium, maqnezium və kalsium-oksidlərini misal göstərmək olar. Alüminium –oksid və bəzi fəal gillər amfoter xassəli olduğu üçün onların hansı xassə göstərməsi mühitdən asılıdır. Son zamanlar turş və əsasi xassəli adsorbentlər kimi iondəyişmə qatranlarından istifadə edilir. İondəyişmə qatranları sintetik polimer maddələrdir. Onlarda turş və əsasi xassəli funksional qruplar olur. Həmin qruplara uyğun olaraq iondəyişmə qatranları kationitlər və ya anionitlər adlanır.

Adsorbsiya prosesini aparmaq üçün adsorbentin fəallığı nəzərə alınmalıdır. Adsorbsiya prosesində xüsusi hazırlanmış eynicinsli səthə malik olan adsorbentlərdən istifadə edilməlidir. Əks halda fiziki və kimyəvi adsorbsiya eyni zamanda baş verə bilər.

Adsorbentlərdən ən çox işlədilən fəallaşmış kömürdür. Kömürün adsorbsiya qabiliyyəti həlledicinin polyarlığından və dielektrik sabitindən asılıdır. Həlledicinin növündən asılı olaraq kömürün adsorbsiya qabiliyyəti aşağıdakı kimi dəyişir:

su > etil spirti > metil spirti > etilasetat > aseton > xloroform

Maddələrin məhluldan adsorbsiya olunması empirik qayda ilə ifadə olunur: «*Həllolma pis olanda, adsorbsiya yaxşı olur*». Lakin bu qaydanı bütün adsorbsiya proseslərinə aid etmək olmur.

Bəzi adsorbentlər məhluldan maddəni onun molekul kütləsindən asılı olaraq udur. Belə adsorbentlər «molekulyar ələklər» adlanır. «Molekulyar ələklər» ancaq öz məsələlərinə uyğun həcmli molekulaları udur. Belə adsorbentlərə misal olaraq, sioliti göstərmək olar. Siolit suyu tam və sürətlə udduğu üçün ondan qazları və mayeləri qurutmaq üçün istifadə edilir.

Mayeləri onlara rəng verən qarışıqlardan təmizləmək üçün də adsorbentlərdən istifadə edirlər. Bu məqsədlə ən çox ağac və sümük kömürləri işlədilir. Ağac kömürünün ucuz başa gəlməsi və adsorbsiya qabiliyyətinin sümük kömürünün adsorbsiya qabiliyyətindən geri qalmaması ona böyük üstünlük verir. Kömürdən qaz və buxarları udmaq üçün də istifadə edilir. Bu zaman temperatur adsorbsiya prosesinə daha böyük təsir göstərir. Temperaturun artması ilə desorbsiya prosesi sürətlənir. 15°C-də bəzi qazların fəallaşmış kömür üzərində adsorbsiyası 6.1-cı cədvəldə verilir.

Cədvəl 6.1

15°C-də bəzi qazların fəallaşdırılmış
kömür üzərində adsorbsiyası

Maddə	Qaynama temperaturu, °C	Molyar kütlə	Adsorbsiya, ml/q
COCl ₂	8	99	440
SO ₂	-10	64	380
NH ₃	-33	17	181
HCl	-85	36,5	72
O ₂	-183	32	8
N ₂	-195,9	28	5
H ₂	-252,6	2	8

Göründüyü kimi, qazların kömür üzərində adsorbsiyası onların qaynama temperaturundan asılıdır. Ona görə də havanı kömür vasitəsilə qaz qarışığından təmizlədikdə bu faktı nəzərə almaq lazımdır. Qazların metallar tərəfindən udulması (məsələn, hidrogenin palladium tərəfindən adsorbsiyası) oklyuziya adlanır.

VII fəsil. Məhlullar

7.1. Məhlulların ümumi xarakteristikası

Məhlulların məlum olan bütün növlərini dispers sistemlərə aid edirlər (latınca disperqus dağıtmaq, xırdalamaq deməkdir). Bir maddənin kiçik hissəciklər şəklində başqa maddə mühitində paylanmasıdan alınan sistemə dispers sistem deyilir. Paylanan maddə dispers faza, mühit isə dispers mühit adlanır. Mühiti maye olan dispers sistemləri paylanmış hissəciklərin ölçüsünə (disperslik dərəcəsinə) görə üç qrupa bölürlər.

1. Hissəciklərin ölçüsü 1 nm-dən kiçik olan sistemlər həqiqi məhlullar və ya sadəcə olaraq məhlullar adlanır. *İki və daha çox komponentdən və onların qarşılıqlı təsirindən alınan məhsullardan ibarət dəyişən tərkibli bircinsli sistemə məhlul deyilir.* Məsələn, sulfat turşusunun məhlulu həlledicidən – sudan, həllolan maddədən –

turşudan və onların qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn hidratlaşmış ionlardan – H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ibarətdir.

Aqreqat halına görə məhlullar maye, bərk və qaz halında olur. Məsələn, duzların suda məhlulu, mis ilə nikelin ərintisi, qaz qarışığı (hava) məhluldur.

Təbiətdə və texnikada maye məhlulların rolu olduqca böyükdür. Təbii sular, qan, limfa və fizioloji mayələr məhluldur; qidanın mənimsənilməsi onun məhlula keçməsi nəticəsində mümkün olur, kimyəvi çevrilmələrin çoxu mühiti maye olan müxtəlif məhlullarla bağlıdır. Həll olan maddə və həlledici eyni aqreqat halında olduqda (məsələn, su ilə spirtin qarışığı) çoxluğu təşkil edən maddə həlledici hesab edilir.

Həqiqi məhlulların əsas xüsusiyyətlərinin biri də odur ki, onlar həll olan maddə ilə həlledicinin sadəcə olaraq toxunmasından əmələ gəlir. Bu isə öz-özünə baş verən qarşılıqlı diffuziya prosesi ilə əlaqədardır. Qarışdırma, çalxalama və başqa mexaniki təsir isə məhlulun əmələgəlmə prosesini yalnız sürətləndirir.

2. Hissəciklərin ölçüsü $1 \div 100$ nm arasında dəyişdikdə sistem kolloid məhlul və ya zol adlanır. Hissəciklərin ölçüsünə görə kolloid məhlullar asılqanlar ilə həqiqi məhlullar arasında yerləşir.

3. Hissəciklərin ölçüsü 100 nm-dən böyük olduqda sistem davamsız olur. Bunlara *asılqanlar* və ya *qaba (kobud) dispers sistemlər* deyilir. Asılqanlara suspenziya və emulsiya daxildir. Maye mühidə paylanmış hissəciklər həll olmayan bərk maddədən ibarət olduqda sistem suspenziya adlanır. Məsələn, bulanıq su suspenziyadır. Həm mühit, həm də paylanmış hissəciklər maye olduqda emulsiya alınır; süd və onun tərkibindəki yağ hissəcikləri birlikdə emulsiyadır. Emulsiyanın davamlı olması üçün səthi fəal maddələrdən – emulqatorlardan istifadə olunur. Bir sıra yeyinti məhsullarının (yağ, marqarin və s.) istehsalı texnologiyasında emulsiyanın rolu böyükdür.

Maddənin həllolma qabiliyyəti onun müəyyən həlledicidə həll olması xassəsidir. Həllolma qabiliyyətini həllolma əmsalı ilə ifadə edirlər. *Müəyyən temperaturda maddənin 1000 ml həlledicidə maksimum həll ola bilən qramlarla miqdarına həllolma əmsalı deyilir:*

$$K_h = m/m_{su} \cdot 1000$$

burada : K_h – həllolma əmsalı, q/l ; m - həll olan maddənin kütləsi, q, m_{su} isə suyun kütləsidir, q.

18°C-də 1000 ml (q) suda 517 q $Pb(NO_3)_2$ həll olur. Bu şəraitdə $Pb(NO_3)_2$ göstərilən miqdardan artıq həll olmayacaq və çökəcəkdir. Deməli, qurğuşun 2-nitratin həllolma əmsalı 18°C-də 517 q/l-dir.

Suda həllolma qabiliyyətinə görə bütün maddələri şərti olaraq üç qrupa bölürlər: yaxşı, pis və praktiki olaraq həll olmayan maddələr. Adi temperaturda 1000 q suda 10 q-dan çox maddə həll olarsa, belə maddələr yaxşı həll olan, 0,01 - 10 q-a qədər həll olduqda az həll olan, 0,01 q-a qədər həll olduqda isə maddə praktiki olaraq həll olmayan hesab edilir. Az həll olan maddələrə misal olaraq benzolu, oksigeni və s. göstərmək olar. Şüşə, gümüş, neft, benzin, yağlar və s. suda praktiki olaraq həll olmayan maddələrdir.

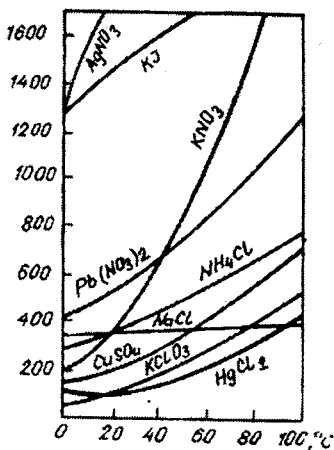
Göstərilən misallardan aydın olur ki, maddələrin suda həll olması ilk növbədə onun təbiətindən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, qeyri-polyar və ya az polyar həlledicilərdə elə maddələr yaxşı həll olur ki, onların molekulları qeyri-polyar və ya az polyar olsun. Belə həlledicilərdə polyarlığı çox olan maddələr az, ion quruluşlu maddələr isə praktiki olaraq həll olmur. Əksinə, polyarlıq dərəcəsi nisbətən çox olan həlledicilər (su, spirtlər, maye ammoniyak və s.) polyar və ion tipli maddələri yaxşı, qeyri-polyar maddələri isə pis həll edir.

Bərk maddələrdən nitrat və nitritlər, ammonium və qələvi

metalların bütün duzları, sulfat turşusunun dəmir, manqan, sink, alüminium və mislə əmələ gətirdiyi duzlar suda yaxşı həll olur. Sulfat turşusunun barium və qurğuşunla, sulfid turşusunun isə ağır metallarla əmələ gətirdiyi duzlar suda praktiki olaraq həll olmur.

Temperatur artdıqda bir sıra bərk maddələrin, məsələn, kalium-nitrat, ammonium-xlorid, qurğuşun 2-nitratin həllolma qabiliyyəti artır (şəkil 7.1).

Bəzi maddələrin həllolma qabiliyyətinə temperatur az təsir göstərir. Məsələn, 0°C-də 100 q suda 35,6 q natrium-xlorid həll olduğu halda, 100°C-də bu miqdar cəmi 3,5 qram artır. Litium-sulfatın, kalsium-asetatın və s.



Şəkil 7.1. Həllolma əvirləri

duzların həllolma qabiliyyətinə temperaturun artması mənfi təsir göstərir. Kristalhidratların həllolma qabiliyyəti müəyyən temperatura qədər artdıqdan sonra azalır. Bu hal onların aşağı hidratlaşmış formaya keçməsi ilə izah olunur.

Mayelərdən etil spirti, aseton, sirkə turşusu, nitrat və sulfat turşuları suda istənilən nisbətdə həll olur. Əksər mayələrin suda həllolması isə məhduddur. Temperatur artdıqda belə mayələrin suda həllolma qabiliyyəti artır və temperaturun müəyyən qiymətində tam həllolma baş verir. Bu hala uyğun gələn temperatur həllolmanın kritik temperaturu adlanır. Anilin suda həll olmasının kritik temperaturu 168°C , su-fenol sistemi üçün isə bu temperatur $66,4^{\circ}\text{C}$ -dir.

Bir çox hallarda mayələr suda həll olduqda məhlulun ümumi həcmi kiçilir. Məsələn, 500 ml etil spirti ilə 500 ml su qarışığının ümumi həcmi 965 ml-dir. Bu hadisə kontraksiya (latınca sıxlaşma deməkdir) adlanır.

Bir-biri ilə qarışmayan iki həlledicidə üçüncü maddənin həllolma qabiliyyətini öyrənərək M.Bertlo və Yunqfleym paylanma qanununu vermişlər:

Eyni temperatur və təzyiqdə bir-biri ilə qarışmayan iki həlledicidə üçüncü maddənin həll olmasından alınan məhlulların qatılıqlarının nisbəti, onun həll olan miqdarından asılı olmayaraq sabit kəmiyyətdir:

$$C_1/C_2 = K$$

burada: C_1 və C_2 – həllolan maddənin birinci və ikinci həlledicidəki qatılığı, K isə paylanma əmsalıdır.

Misal olaraq, 18°C -də su və karbon-disulfiddə yodun paylanmasını nəzərdən keçirək:

C_1 , q. $\text{I}_2/100$ ml CS_2	0,76	4,1	6,6	12,9	17,4
C_2 , q. $\text{I}_2/100$ ml H_2O	0,0017	0,01	0,016	0,032	0,041
$K = C_1/C_2 = 440$		410	410	410	410

Beləliklə, təcrübə yolu ilə tapılmışdır ki, nəzərdən keçirilən karbon-disulfid –su sistemi üçün paylanma əmsalının qiyməti təxminən 420-yə bərabərdir. Buradan belə nəticə çıxır ki, yodun karbon-disulfiddə həll olması 420 dəfə suda həll olmasına nisbətən çoxdur.

Paylanma əmsalından ekstraksiya prosesində, yəni bir maddənin məhluldan başqa həlledici vasitəsilə ayrılması prosesində istifadə olunur. Məsələn, içərisində yod həll edilmiş suya benzin əlavə etdikdə

yod benzində daha yaxşı həll olduğu üçün, tədricən benzinə keçir. Sonra benzini müəyyən temperaturda buxarlandırmaqla yodu ayırırlar.

Bəzi hallarda maddələrin yüksək temperatura qarşı həssaslığı ilə əlaqədar olaraq, onları bir-birindən distillə etməklə ayırmaq olmur. Məsələn, sirkə turşusunun duru məhlulunu distillə etməklə onu sudan ayırmaq çətindir, həm də iqtisadi cəhətdən əlverişli deyildir. Bu halda məhlula bir qədər əlavə edilən etilasetat suda az həll olur, sirkə turşusunu isə özündə yaxşı həll edir. Məhlulu qarışdırıb saxladıqda əmələ gələn iki təbəqənin biri su ilə az miqdar etilasetatdan, o biri isə sirkə turşusunun etilasetatda qatı məhlulundan ibarət olur. Pensillinin və başqa antibiotiklərin duru məhlullarını buxarlandırdıqda parçalanır. Odur ki, onları etil - və ya butilasetatla ekstraksiya edirlər.

1920-ci illərdə V.Q.Xolopin az miqdarda götürülmüş hər hansı radioaktiv maddənin, onunla izomorf olan bərk kristal faza ilə məhlul arasında paylanmasını öyrənmişdir. O müəyyən etmişdir ki, kristal ilə məhlul arasında termodinamik tarazlıq yarandıqda radioaktiv qarışığın bərk və maye faza arasında paylanması aşağıdakı asılıqla ifadə olunur:

$$\frac{C_b}{C_m} = K$$

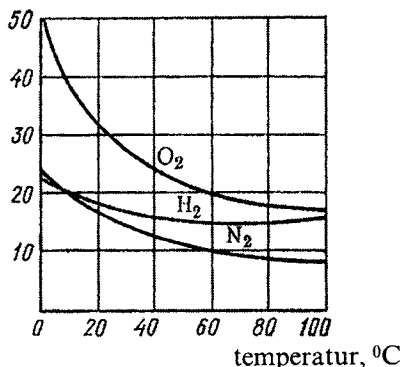
burada: C_b və C_m – radioaktiv maddənin bərk və maye fazadakı qatılığı, K isə sabit kəmiyyətdir.

Xolopinın müşahidələri paylanma qanununun xüsusi halı olsa da, onun bu tədqiqatı bərk faza ilə məhlullar arasındakı tarazlığın, eləcə də radioaktiv izotopların qatılaşdırılması üsullarının öyrənilməsində böyük rol oynamışdır.

Qazların suda həllolma qabiliyyəti də müxtəlifdir (şəkil 7.2). Məsələn, normal şəraitdə 1 litr suda 21,7 ml H_2 , 23,5 ml N_2 , 49 ml O_2 , 80 ml SO_2 , 700 l NH_3 , 500 l HCl həll olur.

Bəzi qazların (SO_2 , NH_3 , HCl və s.) suda yaxşı həll olması onların su ilə kimyəvi birləşmə əmələ gətirməsi ilə izah olunur. Qazların mayelərdə həll olması qazın və həlledicinin təbiətindən, temperaturdan və təzyiqdən asılıdır. Həllolma prosesi ekzotermik olduğundan, Le-Şatelye prinsipinə görə, temperatur artdıqda qazın həllolma qabiliyyəti azalır. Məsələn, $0^\circ C$ -də 1 litr suda 49 ml, $60^\circ C$ -də isə 19,5 ml oksigen həll olur.

həllolma, l / suda ml-lə



Şəkil 7.2. Bəzi qazların həllolma əyriləri

Qazların mayelərdə həll olmasının təzyiqdən asılılığı 1803-cü ildə verilmiş Henri qanununa tabedir:

Sabit temperaturda qazın mayədə həllolma qabiliyyəti onun məhlul üzərindəki təzyiqi ilə düz mütənasibdir. Qanun riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$C = k \cdot P$$

burada: C – qazın məhluldakı qatılığı, P – qazın təzyiqi, k isə mütənasiblik əmsalıdır (Henri sabiti).

Qaz qarışığının həll olmasından danışıldıqda, təzyiq sözü «parsial təzyiq» ifadəsi ilə əvəz olunur və qanun bu şəkildə Henri-Dalton qanunu adlanır və belə ifadə olunur: *Sabit temperaturda qaz qarışığının mayelərdə həll olması hər bir qazın parsial təzyiqi ilə düz mütənasibdir.*

Parsial təzyiq qaz qarışığını təşkil edən hər bir qazın təklikdə göstərdiyi təzyiqdir (latınca «pars» – hissə deməkdir). Məlumdur ki, havada təxminən 20% oksigen və 80% azot vardır. Deməli, havada oksigenin və azotun parsial təzyiqi uyğun olaraq 0,2 və 0,8 atmosfərə bərabərdir:

$$P_{O_2} = \frac{1 \cdot 20}{100} = 0,2 \text{ atm} \quad P_{N_2} = \frac{1 \cdot 80}{100} = 0,8 \text{ atm}$$

Qeyd etdik ki, normal şəraitdə 100 ml suda 4,9 ml oksigen və 2,35 ml azot həll olur. Deməli, onların qarışığını suda həll etsək, hər bir qaz özünün parsial təzyiqinə mütənəsib olaraq həll olmalıdır, yəni 100 ml suda $4,9 \cdot 0,2 = 0,98$ ml O_2 və $2,35 \cdot 0,8 = 1,88$ ml N_2 həll olar. Alınan rəqəmlər təxminən 1: 2 nisbətini təşkil edir. Buradan belə nəticə çıxır ki, havanı suda həll etdikdə o, oksigenlə zənginləşir. Qazın həllolma qabiliyyəti, adətən, kütlə ilə deyil, ml və ya litrlə göstərilir.

7.2. Məhlullar haqqında nəzəriyyələr

1887-ci ildə Y.Vant-Hoff və S.Arrenius tərəfindən məhlullar haqqında fiziki nəzəriyyə irəli sürülmüşdür. Nəzəriyyə qaz molekullarının xotik hərəkəti ilə həll olan maddə hissəciklərinin məhluldakı hərəkəti arasında tam bir oxşarlığa əsaslanır və həlledicini neytral mühit kimi qəbul edir. Yəni həll olan maddənin hissəcikləri ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsir inkar edilir. Başqa sözlə desək, fiziki nəzəriyyə məhlulları mexaniki qarışıq kimi qəbul edir.

Həmin ildə D.İ.Mendeleyev məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsini irəli sürür. Bu nəzəriyyəyə əsasən, həllolma prosesində həll olan maddə hissəcikləri ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsir baş verir və nəticədə, az-çox davamlı olan yeni birləşmələr əmələ gəlir. Bu birləşmələrə ümumi halda solvatlar (latınca *solvere* həll etmək, yunanca *hudor* su, nəm deməkdir), həlledici su olduqda isə hidratlar adı verilmişdir. Nəzəriyyənin düzgünlüyü təcrübi faktlarla sübut edilmişdir. Buna misal olaraq, məhlulların əmələgəlmə prosesində baş verən istilik effektini və həcm dəyişikliyi hallarını göstərmək olar. Mendeleyev sulfat turşusunun və etil spirtinin müxtəlif tərkibli hidratlarının əmələ gəlməsini müşahidə etmişdir. Məsələn, sulfat turşusunun müxtəlif qatılıqlı məhlullarını soyutduqda $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ tərkibli hidratların ayrıldığını müəyyən etmişdir. Bu birləşmələr, eləcə də etil spirti üçün təyin edilmiş $C_2H_5OH \cdot 8H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ və $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ tərkibli hidratlar həlledici ilə həll olan maddə arasında əmələ gələn davamsız birləşmələrdir və onlar yalnız məhlulda mövcud olur. Bununla belə hidratların bir çoxu davamlı olduğundan, onları məhluldan ayırmaq olur. Məhlulu buxarlandırıqda onlar bir neçə su molekulları ilə birlikdə kristal şəklində çökür. Tərkibində su molekulları olan kristal maddələrə kristalhidratlar deyilir. Kristalhidratların tərkibinə daxil olan su kristallaşma suyu adlanır.

Kristalhidratlara misal olaraq $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ və s. göstərmək olar. Kristalhidratların əmələ gəlməsini bəzən müşahidə etmək olur. Məsələn, mis 2-sulfat susuz halda ağ, hidrat şəklində isə göy rənglidir.

Kristalhidratların əmələ gəlməsi bir qayda olaraq istiliyin xaric olması ilə gedir. Məsələn, közərdilmiş gips və ya kalsium-xlorid suya daxil edildikdə müvafiq kristalhidratların ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) əmələ gəlməsi nəticəsində məhlul qızır. Əksinə, kristallaşma suyu ayrıldıqda istilik udulur.

İon quruluşlu və polyar maddələrin məhlulları üçün kimyəvi nəzəriyyə tamamilə doğrudur. Lakin bir sıra hallarda, məsələn, ideal məhlullar üçün fiziki nəzəriyyə uyğun gəlir.

İdeal məhlulların ayrı-ayrı komponentləri arasında, ideal qazlarda olduğu kimi, qarşılıqlı təsir qüvvəsi nəzərə alınmır. Başqa sözlə desək, ideal məhlulları təşkil edən hər bir komponent özünü digər komponentlərdən asılı olmayaraq sərbəst aparır. Belə məhlulların əmələ gəlməsi prosesində solvatlaşma (hidratlaşma) baş vermir və buna görə də istilik effekti müşahidə edilmir. Qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları xassə etibarilə ideal məhlullara yaxındır. İdeal məhlullara misal olaraq, maye karbohidrogenlərin qarışığından ibarət olan benzini, kerosini, benzol ilə toluolun qarışığını və s. göstərmək olar. Xassə etibarilə yaxın olan polyar mayeləri (metil və etil spirtləri, yaxud adi su və ağır su) qarışdırdıqda da ideal məhlul əmələ gəlir. Ümumiyyətlə, fiziki nəzəriyyə çox durulaşdırılmış məhlullara tətbiq edilə bilər. Çünki belə məhlullarda solvatlaşma (hidratlaşma) prosesi çox zəif olur və məhlulun xassələrinə nəzərə cərpacaq dərəcədə təsir göstərmir.

Qeyd etmək lazımdır ki, fiziki və kimyəvi nəzəriyyənin hər ikisi birlikdə məhlulların müasir nəzəriyyəsini təşkil edir. Odur ki, həllolma fiziki-kimyəvi proses, məhlul isə fiziki-kimyəvi sistemdir.

Məhlulların fiziki-kimyəvi nəzəriyyəsinin yaradılmasında rus alimlərindən İ.A.Kablukov, D.P. Kononov və N.A.İzmaylovun böyük rolu olmuşdur.

Nəzərə almaq lazımdır ki, məhlulların quruluşu, onları təşkil edən ayrı-ayrı komponentlərin (bərk, maye və ya qaz) quruluşuna nisbətən çox mürəkkəbdir. Bununla əlaqədar olaraq, məhlullar haqqında mövcud olan fiziki-kimyəvi nəzəriyyə hərtərəfli və tam işlənib hazırlanmış bir nəzəriyyə kimi qəbul edilə bilməz.

7.3. Həllolma prosesində entalpiya və entropiyanın dəyişməsi

Həllolma prosesi müxtəlif fiziki və kimyəvi hadisələrin müşayiəti ilə gedir. Bunlardan kristal qəfəsin dağılması, solvatlaşma (hidratlaşma), assosiasiya və dissosiasiya, diffuziyanı göstərmək olar. Məhlullarda baş verən fiziki və kimyəvi proseslərlə əlaqədar istilik effekti müşahidə olunur. Həllolma prosesinin istilik effektini miqdarca xarakterizə etmək üçün həllolma istiliyi anlayışından istifadə edilir. *Maddənin bir molunun həll olması prosesində xaric olan və ya sərf edilən istilik miqdarına həllolma istiliyi deyilir.* Həllolma zamanı istilik udulduqda həllolma istiliyinin qiyməti mənfi, xaric olduqda isə müsbət olur. Birinci halda sistemin entalpiyası artır ($\Delta H > 0$), ikinci halda isə azalır ($\Delta H < 0$). Məsələn, həllolma istiliyi ammonium-nitrat üçün $-26,48$ kC/mol, kalium- hidroksid üçün $55,6$ kC/mol-dur.

Kristal maddələrin suda həll olması üç mərhələdə gedir:

1. Kimyəvi rabitənin qırılması və kristal qəfəsin dağılması. Proses istiliyin udulması ilə gedir və entalpiya artır (ΔH_1).

2. Həll olan maddələrin hissəcikləri həlledicinin molekulları ilə birləşərək solvatlar (hidratlar) əmələ gəlməsi. Proses nəticəsində istilik ayrılır və sistemin entalpiyası azalır (ΔH_2).

3. Məhlulda maddə hissəciklərinin diffuziyası. Diffuziya enerji udulması ilə getdiyindən, bu proses zamanı entalpiya artır (ΔH_3).

Həllolma prosesinin ümumi istilik effekti (ΔH) endotermik və ekzotermik proseslərin istilik effektlərinin cəbri cəminə bərabər olar:

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

Diffuziya prosesi ilə yaranan istilik effekti (ΔH_3) çox az olduğundan, onu nəzərə almamaq olar: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Tənlikdən aydın olur ki, solvatlaşma (hidratlaşma) enerjisi kristalın dağılmasına sərf edilən enərgidən çox olduqda həllolma ekzotermik, əks halda isə endotermik prosesdir.

Kristal maddələrin həll olması bir çox hallarda istiliyin udulması ($\Delta H > 0$) və entropiyanın artması ($\Delta S > 0$) ilə gedir.

Hər hansı termodinamik prosesdə olduğu kimi, həllolmanın hərəkətverici qüvvəsi də izobar potensialın azalmağa doğru m

etməsidir. Odur ki, həllolmanın öz-özünə getməsi üçün aşağıdakı şərt ödənilməlidir:

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

Maye və qazların kristal qəfəsi olmadığından onlar suda həll olduqda yalnız hidratlaşma prosesi baş verir. Odur ki, belə maddələrin mayelərdə həll olması nəticəsində bir qayda olaraq istilik ayrılır.

Qazlar mayelərdə həll olduqda onlar mayenin həcmi qədər sıxlaşır və bu entropiyanın azalmasına səbəb olur ($\Delta S < 0$). Odur ki, qazların mayelərdə həll olması nəticəsində ayrılan istilik miqdarı solvatlaşma və sıxlaşma enerjilərinin cəmindən ibarətdir.

Həllolma prosesində istiliyin udulması hadisəsindən təcrübədə aşağı temperatur almaq üçün istifadə olunur. Məsələn, kalsium-xlorid kristalhidratı ilə buzun 4:3 nisbətində qarışığı -50°C -ə qədər soyuqluq əmələ gətirir.

7.4. Məhlulların qatılığı və onun ifadə üsulları

Həlledicinin və ya məhlulun müəyyən miqdarında həll olmuş maddənin miqdarına məhlulun qatılığı deyilir. Məhlulları doymamış, doymuş və ifrat doymuş olmaqla üç qrupa bölürlər.

Sabit temperaturda həlledicinin müəyyən miqdarında həll edilmiş maddə daha həll olmur, məhlul doymuş olur. Deməli, doymuş məhlul hazırlamaq üçün maddənin bir qədəri məhlulda çöküntü şəklində qalana kimi onu həll etmək lazımdır. Odur ki, doymuş məhlula belə də tərif vermək olar:

Müəyyən temperaturda həll olan maddənin artıq miqdarı (çöküntüsü) ilə tarazlıqda olan məhlula doymuş məhlul deyilir.

Sabit temperaturda həlledicinin müəyyən miqdarında həll edilmiş maddənin yenə bir qədəri həll olarsa, məhlul doymamış olur.

Maddələrin yüksək temperaturda hazırlanmış doymuş məhlulunu soyutduqda ifrat doymuş məhlul əmələ gəlir. Deməli, ifrat doymuş məhlulların hazırlanması elə maddələr üçün mümkündür ki, onların

qabiliyyətinə temperatur mənfi təsir göstərməsin. İfrat doymuş məhlul davamsız olur. Onları sadəcə olaraq çalxaladıqda, maddənin kiçik bir kristalını məhlula daxil etdikdə miqdarı çökür və nəticədə doymuş məhlul alınır. Bu hal olduqda da baş verir. Temperatur aşağı salındıqda məhluldan ayrılmasına kristallaşma deyilir. Kristallaşma

prosesində maddə kənar qatışıqlardan ayrıldığı üçün daha təmiz olur. Maddələrin bu qayda ilə təmizlənməsi üsulu yenidən kristallaşma adlanır. İfrat doymuş məhlullar 1794-cü ildə rus alimi T.Y.Lovits tərəfindən kəşf edilmişdir.

Məhlulların qatılığını təxmini ifadə etmək üçün duru və qatı məhlul anlayışlarından istifadə edilir. Qatı məhlulda həll edilmiş maddənin miqdarı həlledicinin miqdarı ilə müqayisə ediləcək dərəcədə olur. Tutaq ki, 20°C-də 100 q suda 30 q şəkər həll edilmişdir. Göstərilən 30 və 100 rəqəmləri müqayisə edilə bildikləri üçün məhlul qatı hesab edilə bilər. Lakin həmin temperaturda 100 q suda 0,5 q şəkər həll edilmişdirsə, bu həlledicinin miqdarına nisbətən çox azdır və buna görə də məhlul durudur. Duru və qatı məhlullar arasında sərhəd şərtidir.

Məhlulların qatılığını dəqiq ifadə etmək üçün aşağıdakı üsullardan istifadə olunur.

1. Faizli qatılıq (C% və ya ω- həll olmuş maddənin kütlə payı). Məhlulun faizlə qatılığı onun 100 q-da həll olan maddənin qramlarla miqdarı ilə ifadə olunur. Məsələn, natrium –karbonatın 5%-li məhlulu 5 q duzdan və 95 q sudan ibarətdir. Məhlulun faizlə qatılığı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C\% = \frac{m}{m_1} \cdot 100$$

burada: m – həll olan maddənin, m₁ isə məhlulun kütləsidir.

Məhlulun kütləsi m₁ = d V olduğundan yazıla bilər:

$$C\% = \frac{m}{dV} \cdot 100$$

burada: d – məhlulun sıxlığı, V isə həcmidir.

Eyni maddənin müxtəlif faizli məhlullarının qarışdırıldıqda alınan yeni məhlulun faizli qatılığını (həll olan maddənin kütlə payını) tapmaq üçün aşağıdakı düsturdan istifadə edilir:

$$C_1\%m_1 + C_2\%m_2 + \dots = C\%m$$

burada : C₁% və m₁ – birinci məhlulun faizli qatılığı və kütləsi, C₂% və m₂ – ikinci məhlulun faizli qatılığı və kütləsi, C% və m isə yeni məhlulun faizli qatılığı və kütləsidir. m = m₁ + m₂ + ... olduğu nəzərə alınsa, yeni məhlulun faizli qatılığı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$C\% = \frac{C_1\%m_1 + C_2\%m_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}$$

2. Molyar qatılıq. Məhlulun molyar qatılığı onun bir litrində həll olan maddənin mollarının sayı ilə ifadə olunur. Molyarlıq C_M (və ya M) ilə işarə olunur və aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C_M = \frac{n}{V}$$

burada : n – həll olan maddənin mollarının sayı, V isə məhlulun həcmidir.

$$n = \frac{m}{M} \text{ olduğundan, } C_M = \frac{m}{MV} \text{ olar.}$$

burada : M – həll olan maddənin molyar kütləsi, m isə onun kütləsidir.

Məhlulun həcmi millitrlə verildikdə molyar qatılıq aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C_M = \frac{m}{MV} \cdot 1000$$

Molyar məhlulları hazırlamaq üçün maddənin molyar kütləsini bilmək lazımdır. Məsələn, natrium-karbonatın molyar kütləsi 106 q/mol-dur. Duzun bu miqdarını suda həll edərək məhlulun həcmi bir litrə çatdırdıqda, onun qatılığı 1 M (molyar) olur. Məhlulun bir litrində 10,6 q natrium-karbonat olduqda onun qatılığı 0,1 M (desimolyar), 1,06 q olduqda 0,01M (santimolyar), 0,106 q olduqda isə 0,001M (millimolyar) olar. Molyar məhlulun vahidi mol/l-dir.

Eyni maddənin müxtəlif molyar qatılıqlı məhlulları qarışdırılan zaman əmələ gələn yeni məhlulun həcmi məhlulların həcmələri cəminə, həll olan maddənin molları sayı da qarışdırılan məhlullardakı həll olan maddələrin molları cəminə bərabərdir. Ona görə də eyni maddənin müxtəlif molyar qatılıqlı məhlullarını qarışdırdıqda aşağıdakı düsturdan istifadə oluna bilər:

$$C_{M_1} V_1 + C_{M_2} V_2 + \dots = C_M V$$

burada: C_{M_1} və V_1 – birinci məhlulun molyar qatılığı və həcmi, C_{M_2} və V_2 – ikinci məhlulun molyar qatılığı və həcmi, C_M və V isə yeni məhlulun molyar qatılığı və həcmidir.

$V = V_1 + V_2 + \dots$ olduğu nəzərə alınsa, yeni məhlulun molyar qatılığı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C_M = \frac{C_{M_1} V_1 + C_{M_2} V_2 + \dots}{V_1 + V_2 + \dots}$$

3. Molyal qatılıq. Məhlulun molyal qatılığı C_m (və ya m) həlledicinin 1000 qramında həll olan maddənin mollarının sayı ilə ifadə olunur və riyazi olaraq belə göstərilir:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M m_1}$$

burada: m – həll olan maddənin kütləsi, m_1 - həlledicinin kütləsi, M isə həll olan maddənin molyar kütləsidir.

Molyal məhlulların üstünlüyü odur ki, onların hazırlanmasında temperatur nəzərə alınmır. Molyal qatılığın vahidi mol/kq-dır.

4. Normal qatılıq. Məhlulun normal qatılığı onun bir litrində həll olan maddənin ekvivalentlərinin sayı ilə ifadə olunur. Normal qatılıq C_n (və ya N) ilə işarə edilir və riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$C_n = \frac{m}{EV}$$

Məhlulun həcmi millilitrə verildikdə $C_n = \frac{m}{EV} \cdot 1000$ olar.

burada: m – həll olan maddənin kütləsi, E – onun ekvivalenti, V isə məhlulun həcmidir.

Normal məhlulları hazırlamaq üçün maddənin bir molunun ekvivalent kütləsini bilmək lazımdır. Məsələn, natrium-karbonatın ekvivalent kütləsi $106:2 = 53$ q/mol-dur. Deməli, məhlulun bir litrində 53 q natrium-karbonat olduqda, qatılıq 1N olar. Məhlulun bir litrində 5,3 q natrium-karbonat olduqda, onun qatılığı 0,1 N, 0,53 q olduqda isə 0,01N olar. Normal qatılığın vahidi mol/l-dir.

5. Titrli məhlullar. Məhlulun normal qatılığını və həll edilmiş maddənin ekvivalentini bildikdə, məhlulun bir millilitrində olan maddənin miqdarını hesablamaq olar. Bu məqsədlə həll olan maddənin kütləsini ($C_n \cdot E$) 1000-ə bölmək lazımdır.

Məhlulun bir millilitrində olan maddənin qramlarla miqdarına məhlulun titri deyilir və T ilə işarə edilir:

$$T = \frac{C_n E}{1000}$$

Titri məlum olan məhlul titrli məhlul adlanır. Titrlemə zamanı normallığı eyni olan məhlullardan istifadə etmək daha əlverişlidir. Çünki bu halda məhlulların reaksiyaya daxil olan həcmələri də eynidir. Normallıq müxtəlif olduqda məhlulların həcmi onların qatılığı ilə tərs mütənasib olur:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{N_1}{N_2} \text{ və ya } V_2 N_2 = V_1 N_1$$

burada: V_2 və V_1 – əsasın və turşunun həcmi, N_2 və N_1 isə onların normal qatılığıdır.

6. Məhlulun qatılığı onun sıxlığı ilə ifadə oluna bilər və bu halda aşağıdakı asılılıqdan istifadə olunur:

$$m = V d$$

burada: m – məhlulun kütləsi, V – məhlulun həcmi, d isə məhlulun sıxlığıdır.

Tutaq ki, sulfat turşusu məhlulunun sıxlığı $1,84 \text{ q/sm}^3$ –dir. Buradan bir litr məhlulda olan turşunun kütləsi $m = 1000 \cdot 1,84 = 1840 \text{ q}$ olar. Sulfat turşusunun ekvivalent kütləsi 49 q/mol olduğundan, sıxlığı $1,84 \text{ q/sm}^3$ olan məhlulun normal qatılığı belə hesablanır:

$$C_n = 1840 : 49 = 37,55 \text{ mol/l}$$

Sıxlıq məlum olduqda, məhlulun faizlə qatılığı cədvəldən tapılır.

Sıxlığa əsasən faizli məhlulların molyar və normal qatılığını aşağıdakı düsturlara əsasən hesablamaq olar:

$$C_M = \frac{1000 \cdot C\% \cdot d}{100 \cdot M} = \frac{10 \cdot C\% \cdot d}{M}$$

$$C_n = \frac{1000 \cdot C\% \cdot d}{100 \cdot E} = \frac{10 \cdot C\% \cdot d}{E}$$

7.5. Məhlulların xassələri.

Osmos təzyiqi və Vant-Hoff qanunu

Həlləddici ilə həll olan maddə hissəciklərinin əks istiqamətli hərəkəti nəticəsində bir-birində bərabər paylanmasına diffuziya deyilir. Məsələn, mis 2-sulfat məhlulu üzərinə tədricən su əlavə edilərsə, duzun molekulları tədricən suya, suyun molekulları isə məhlula keçəcəkdir. Müəyyən vaxtdan sonra maddənin və suyun molekulları mayenin bütün həcmində yayılaraq bircinsli məhlul alınacaqdır. Ümumiyyətlə,

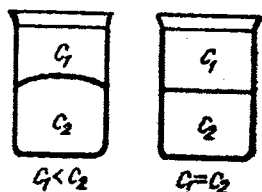
hər hansı maddənin müxtəlif qatılıqlı iki məhlulu və ya məhlul ilə həlledici bir-birinə toxunduqda ikitərəfli diffuziya baş verir və məhlulların qatılığı bərabərləşənə qədər davam edir.

Temperatur artdıqda diffuziyanın sürəti artır, həll olan maddənin hissəciklərinin ölçüsü və məhlulun qatılığı artdıqda isə azalır.

Təcrübədə birtərəfli diffuziya hadisəsinə də təsadüf edilir. Bu o zaman mümkündür ki, müxtəlif qatılıqlı iki məhlul, yaxud məhlul ilə həlledici yarımşızdırıcı pərdə vasitəsilə bir-birindən ayrılmış olsun. Belə pərdə həlledicinin molekullarını keçirir, həll olan maddə hissəciklərini isə keçirmir.

Yarımşızdırıcı pərdə heyvan və bitki mənşəli ola bilər. Məsələn, misal olaraq, heyvan mənşəli pərdəni, bağırsağ və mədə divarlarını, bitki hüceyrələrini və s. göstərmək olar. Təcrübədə, adətən, süni yolla hazırlanmış yarımşızdırıcıdan istifadə olunur ki, bunlardan ən çox tətbiq olunan $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tərkibli kompleks duzdur. Gildən hazırlanmış silindr və ya nazik gil təbəqəsi əvvəlcə mis 2-sulfat, sonra isə sarı qan duzunun məhlulu ilə hopdurulur. Mübadilə reaksiyası nəticəsində gilin məsələlərində əmələ gələn $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tərkibli çöküntü su molekullarını keçirir, həll olan maddəni isə keçirmir. Süni yarımşızdırıcılara perqament kağızını və sellofanı göstərmək olar.

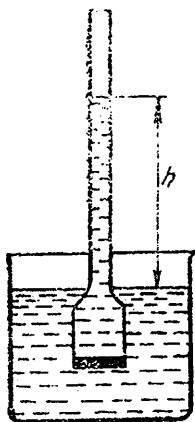
Tutaq ki, iki qabın birincisində şəkərin müxtəlif qatılıqlı, ikincisində isə eyni qatılıqlı məhlulları yarımşızdırıcı pərdə ilə ayrılmışdır (şəkil 7.3). Birinci qabda üstdəki məhlul duru olduğundan suyun molekulları yarımşızdırıcı pərdədən aşağı keçəcəkdir. Nəticədə, aşağıdakı məhlulun həcmi artacaq və pərdə yuxarı doğru əyiləcəkdir. Aydın ki, həmin qabda $C_2 < C_1$ olarsa, su molekullarının əks istiqamətli diffuziyası nəticəsində pərdə aşağıya doğru əyiləcəkdir. Hər iki halda həlledicinin birtərəfli diffuziyası nəticəsində məhlulların qatılığı tədricən dəyişəcək və nəhayət bərabərləşəcəkdir.



Şəkil 7.3. Osmosun əmələgəlmə sxemi

Həlledicinin yarımşızdırıcı pərdə vasitəsilə birtərəfli diffuziyası osmos adlanır. Həlledicinin birtərəfli diffuziyası nəticəsində yaranan təzyiqə osmos təzyiqi deyilir.

İkinci qabda məhlulların qatılığı bərabər olduğundan, vahid zamanda yarımsızdırıcı pərdədən hər iki tərəfə keçən su molekullarının sayı bərabər olacaq və osmos müşahidə edilməyəcəkdir. Qatılığı bərabər olan məhlullara izoosmotik və ya izotonik məhlullar deyilir. Belə məhlulların osmos təzyiqi bərabər olur. Təcrübədə məhlulun osmos təzyiqini ölçmək üçün osmometr adlı cihazlardan istifadə olunur. Onlardan ən sadəsi 7.4-cü şəkildə göstərilmişdir. Genişlənmiş hissəsinin dibi yarımsızdırıcı pərdədən ibarət olan şüşə boruya şəkər



Şəkil 7.4. Osmometrin sxemi

məhlulu tökülür və içərisində su olan qaba ələ daxil edilir ki, mayelərin səthi eyni səviyyədə olsun. Müəyyən vaxtdan sonra su molekulları arakəsmədən boruya keçərək mayenin yuxarı qalxmasına səbəb olacaq və beləliklə, burada hidrostatik təzyiq yaranacaqdır. Nəticədə, boruya keçən su molekullarının sayı get-gedə azalacaq və nəhayət pərdədən hər iki tərəfə diffuziya edən molekulların miqdarı bərabərləşdikdə borudakı mayenin hündürlüyü sabit qalacaqdır. Maye sütununun yaratdığı təzyiq məhlulun osmos təzyiqindən ibarətdir. Başqa sözlə desək, osmos təzyiqinin qiyməti osmosun dayanması üçün məhlula tətbiq edilən təzyiqlə ölçülür.

Osmos təzyiqinin qatılıqdan və temperaturdan asılılığını ilk dəfə 1887-ci ildə alman botaniki F.Pfeffer öyrənərək aşağıdakı qanunauyğunluqları müəyyən etmişdir:

1. Sabit temperaturda məhlulun osmos təzyiqi onun qatılığı ilə düz mütənasibdir: $P_{osmos} = KC$

2. Sabit qatılıqda məhlulun osmos təzyiqi onun temperaturu ilə düz mütənasibdir: $P_{osmos} = KT$

Hollandiya alimi Y.Q.Vant-Hoff qeyri-elektrolit məhlulların osmos təzyiqi haqqında Pfefferin təcrübədə müşahidə etdiyi qanunauyğunluqlarla qaz qanunları arasında tam oxşarlıq olduğunu müəyyən etmişdir. O göstərmişdir ki, uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarında həll olan maddə özünü qaz molekulları kimi aparır. Qazlarda olduğu kimi, duru məhlullarda həll olan maddənin hissəcikləri bir-birindən çox uzaq olduğundan onların arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi, demək olar ki, olmur. Bundan başqa,

qaz molekulları qabın bütün həcmində bərabər yayıldığı kimi, duru məhlullarda da həll olan maddənin molekulları diffuziya nəticəsində məhlulun bütün həcmində bərabər paylanır.

Qazın təzyiqi ilə osmos təzyiqi arasında oxşarlıq Vant-Hoff qanunu ilə ifadə olunur:

Eyni temperaturda həll olan maddə qaz halına keçirilərsə, onun həcmi məhlulun həcminə çatdıqda, qazın təzyiqi qiymətə məhlulun osmos təzyiqinə bərabər olur.

Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarının osmos təzyiqini Mendeleyev-Klapeyron tənliyinə əsasən hesablamaq olar:

$$P = \frac{v}{V} RT$$

Həll olan maddənin mol sayının məhlulun həcminə nisbəti molyar qatılığı ifadə edir. Bu nisbəti C ilə işarə etsək, aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$P_{\text{osmos}} = CRT$$

Deməli, məhlulun osmos təzyiqi onun molyar qatılığı və mütləq temperaturu ilə düz mütənəsibdir. Məhlulun osmos təzyiqi məlum olduqda Vant-Hoff qanununa əsasən həll olan maddənin molyar kütləsini hesablamaq olar. Bu məqsədlə, $PV = \nu RT$ tənliyindəki ν –ni m/M ilə əvəz etmək lazımdır (m – həll olan maddənin kütləsi, M isə onun molyar kütləsidir):

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{və buradan} \quad M = \frac{mRT}{PV}$$

Vant-Hoff qanunu qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarına tətbiq edilir. Qeyri-elektrolitlərin qatı məhlulları və xüsusilə elektrolitlərin suda məhlulları üçün düzgün nəticələr alınmır.

Təcrübə göstərir ki, eyni temperaturda müxtəlif qeyri-elektrolitlərin ekvimolyar məhlullarının (izotonik məhlullarının) osmos təzyiqi eynidir. Həqiqətən də 22,4 litrində bir mol qeyri- elektrolit olan məhlulların osmos təzyiqi 0°C -də 1 atmosferdir. Buradan belə nəticə çıxır ki, Avoqadro qanununa qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları da tabedir və qanun bu halda belə ifadə olunur: eyni temperatur və osmos təzyiqində qeyri- elektrolitlərin duru məhlullarının bərabər həcmələrində həll olan maddə hissəciklərinin sayı bərabərdir. Deməli, sabit həcm və temperaturda məhlulun osmos təzyiqi, qazın təzyiqi kimi, maddənin hissəciklərinin sayından asılıdır, həll olan maddənin və

həllədicinin təbiətindən isə asılı deyildir.

Bitki və canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində osmos hadisəsinin rolu böyükdür. Orqanizmdə gedən maddələr mübadiləsi, qidanın həzm olunması və s. osmosla əlaqədardır. Qanın və qanda olan qırmızı qan kürəciklərinin (qanın plazması), eləcə də orqanizmin bütün hüceyrələrində olan mayenin qatılığı eyni olduğundan bunlar izotonik məhlullardır. Odur ki, müalicə məqsədilə vurulan fizioloji məhlulların osmos təzyiqi qanın plazmasının osmos təzyiqinə bərabər olmalıdır. Tibbdə fizioloji məhlul kimi tətbiq edilən natrium-xloridin 0,686%-li məhlulunun osmos təzyiqi insan orqanizmində olan müxtəlif mayələrin osmos təzyiqinə bərabərdir. Qanı soyuq olan canlılarda, məsələn, qurbağanın toxumalarında olan mayenin osmos təzyiqi 0,6%-li natrium-xlorid məhlulunun osmos təzyiqinə uyğundur.

7.6. Məhlulların buxar təzyiqi. Raulun birinci qanunu

Qapalı qabda mayenin buxarlanması ilə buxarın kondensləşərək yenidən mayeyə çevrilməsi arasında tarazlıq yarandıqda maye üzərindəki buxara doymuş buxar deyilir. Buxarlanma endotermik proses olduğundan, Le-Şatlye prinsipinə əsasən, temperaturun artması buxar əmələgəlmə prosesini sürətləndirir və buna görə də buxarın təzyiqi artır. Məsələn, saf suyu qızdırmaqla, temperaturu 100°C-yə çatdırdıqda, buxarın təzyiqi atmosfer təzyiqinə bərabər olur və su qaynayır. Ümumiyyətlə, hər hansı maye o zaman qaynayır ki, onun doymuş buxarının təzyiqi atmosfer təzyiqinə bərabər olsun. Buna uyğun gələn temperatur müxtəlif mayələr üçün müxtəlifdir. Müəyyən temperaturda isə hər bir mayenin doymuş buxarının təzyiqi həmin maye üçün sabitdir.

Təcrübə göstərir ki, saf həllədicidə uçucu olmayan hər hansı qeyri-elektrolit həll edildikdə, məhlulun buxar təzyiqi saf həllədicinin buxar təzyiqindən həmişə az olur. Bu hadisə onunla izah edilir ki, saf həllədicidə buxarlanma bütün səthdə gedir. Məhlulda isə həll olan maddənin hissəcikləri həllədicinin hissəcikləri ilə əlaqəli şəkildə (solvatlaşmış, yaxud hidratlaşmış) olduğundan həllədicinin vahid zamanda buxarlanan molekulalarının sayı az olur. Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki, həll olan maddə həllədicinin buxar təzyiqini azaldır.

Saf həlledicinin buxar təzyiqini P_0 , onun məhlul üzərindəki buxar təzyiqini isə P ilə işarə etsək, $P_0 - P = \Delta P$ həlledicinin buxar təzyiqinin azalmasını göstərir. ΔP -nin həlledicinin buxar təzyiqinə nisbəti $\frac{\Delta P}{P_0}$

həlledicinin buxar təzyiqinin nisbi azalmasını ifadə edir.

Fransa alimi F.M.Raul uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarının buxar təzyiqini öyrənərək 1887-ci ildə qanun (I qanun) vermişdir:

Həlledicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqinin nisbi azalması, həll olan maddənin mol sayının məhluldakı molların ümumi sayına olan nisbətinə bərabərdir.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N + n}$$

burada: n – həll olan maddənin mollarının sayı, N – həlledicinin mollarının sayı, $N+n$ isə məhlulun mollarının ümumi sayıdır. $\frac{n}{N + n}$ nisbəti göstərir ki, məhlulun mollarının ümumi sayının neçə hissəsini həll olan maddə təşkil edir. $\frac{n}{N + n}$ nisbətinə həll olan maddənin mol hissəsi deyilir.

Çox duru məhlullarda $N+n \approx N$ qəbul etmək olar və bu halda tənlik belə ifadə olunur:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N} \quad \text{və ya} \quad \Delta P = P_0 \frac{n}{N}$$

Sonuncu tənliyə əsasən Raulun birinci qanununu belə ifadə etmək olar:

Uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin mollarının sayı ilə düz mütənəsidir.

Təcrübə göstərir ki, müəyyən temperaturda qeyri-elektrolitlərin eyni həlledicidə hazırlanmış ekvimolyal (molyal qatılığı eyni olan) məhlullarının buxar təzyiqi qiymətə eynidir. Deməli, həlledicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddə ilə həlledici hissəciklərinin nisbətindən asılıdır. Məsələn, 1: 20 nisbəti o deməkdir ki, məhlulun buxar təzyiqi saf həlledicinin buxar təzyiqinin 1/20 hissəsi qədər azdır.

Raul müəyyən etmişdir ki, buxar təzyiqinin nisbi azalması 0°C ilə 20°C arasında temperaturdan asılı deyildir.

Raul qanunu yalnız uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları üçün doğrudur. Məhlulun qatılığı artdıqca həlledicinin solvatlaşmaya (hidratlaşmaya) sərf edilən molekulalarının sayı artır və buna görə də qatı məhlulların xassələri həll olan maddənin kimyəvi xassələrindən asılı olur.

7.7. Məhlulların donma və qaynama temperaturu.

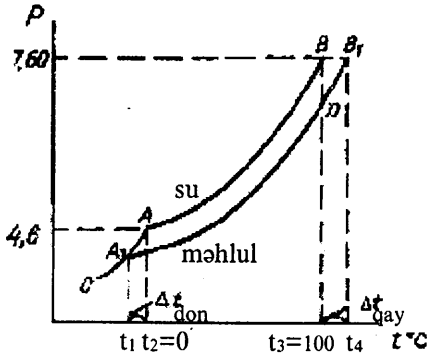
Raulun ikinci qanunu

Həllediciyə nisbətən məhlulların buxar təzyiqinin azalması ilə əlaqədar olaraq, onların donma və qaynama temperaturu da dəyişir. Belə ki, məhlul saf həllediciyə nisbətən aşağı temperaturda donur və yüksək temperaturda qaynayır.

Məlumdur ki, donma prosesi sistemdə istilik tutumunun kəskin surətdə azalması ilə əlaqədardır. Müəyyən temperaturda məhlulun istilik tutumu saf həlledicinin istilik tutumundan çox olur. Odur ki, məhlulu soyutmaq üçün ondan daha çox istilik ayrılmalıdır. Başqa sözlə desək, məhlulun donması üçün onu saf həllediciyə nisbətən daha aşağı temperatura qədər soyutmaq lazımdır. Məhlulların bu xassəsi buxar təzyiqinin azalması ilə də izah edilir. Maddənin eyni vaxtda həm maye, həm də bərk halda mövcud olduğu temperatura donma temperaturu deyilir. Lakin hər iki fazanın birlikdə qala bilməsi üçün həmin temperaturda onların buxar təzyiqi bərabər olmalıdır. Məsələn, buzun və suyun buxar təzyiqi 0°C -də 4,6 mm.c.süt. bərabərdir. Odur ki, bu şəraitdə buz və su uzun müddət birlikdə mövcud ola bilər. Məhlulların buxar təzyiqi 0°C -də 4,6 mm.c.süt.-dan az olduğu üçün onlar saf həllediciyə nisbətən daha aşağı temperaturda donur.

Saf su normal təzyiqdə 100°C -də qaynayır. Raulun birinci qanuna görə həll olan maddə məhlulun buxar təzyiqini azaldır. Odur ki, məhlulun buxar təzyiqini atmosfer təzyiqinə çatdırmaq üçün onu 100°C -dən bir qədər yüksək temperatura qədər qızdırmaq lazım gəlir.

Suyun, buzun və məhlulun buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı qrafiki olaraq 7.5-cı şəkildə verilmişdir.



Şəkil 7.5. Suyun, buzun və məhlulun buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı

Şəkildə A nöqtəsi suyun və buzun 0°C -yə uyğun gələn buxar təzyiqini, AB əyrisi suyun doymuş buxar təzyiqinin $0-100^{\circ}\text{C}$ intervalında temperaturdan asılılığını, AC əyrisi 0°C -dən aşağı temperatur nöqtələrində buzun buxar təzyiqini, A_1B_1 əyrisi isə məhlul üzərində suyun doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir. A_1B_1 əyrisinin AB əyrisindən aşağıda yerləşməsi onu göstərir ki, temperaturun hər hansı qiymətində məhlulun buxar təzyiqi suyun buxar təzyiqindən kiçikdir. Məhlulun və buzun buxar təzyiqi A_1 -də bərabər olduğundan, A_1 nöqtəsi məhlulun donma temperaturuna uyğun gəlir. Bu isə saf həlledicinin donma temperaturundan bir qədər aşağıdır. D nöqtəsində məhlulun temperaturunun 100°C olmasına baxmayaraq, onun buxar təzyiqi atmosfer təzyiqindən azdır və buna görə də məhlul qaynamır. Deməli, məhlulun buxar təzyiqini atmosfer təzyiqinə çatdırmaq üçün onu suyun qaynama temperaturundan bir qədər çox, yəni $100 + \Delta t_{\text{qay}}$ qədər qızdırmaq lazımdır ki, bu da məhlulun qaynama temperaturundan ibarətdir. Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki,

həll olan maddə həlledicinin donma temperaturunu azaldır və qaynama temperaturunu artırır.

Müəyyən edilmişdir ki, eyni həlledicidə hazırlanmış müxtəlif qeyri-elektrolitlərin ekvimolyal məhlullarının donma temperaturunun azaldığı dərəcə və ya qaynama temperaturunun artdığı dərəcə eynidir. Həqiqətən də, 1000 q suda uçucu olmayan hər hansı qeyri-elektrolitin 1 molu (məsələn, 342 q şəkər $C_{12}H_{22}O_{11}$, 180 q qlükoza $C_6H_{12}O_6$ və ya 92 q qliserin $C_3H_8O_3$) həll edildikdə, məhlulun donma temperaturu bütün hallarda $1,86^{\circ}C$ azalır, qaynama temperaturu isə $0,52^{\circ}C$ artır. Su əvəzinə benzol götürdükdə məhlulların donma temperaturu $5,12^{\circ}C$ azalır, qaynama temperaturu isə $2,57^{\circ}C$ artır.

Digər tərəfdən öyrənilmişdir ki, donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması məhlulun qatılığından asılıdır. Məsələn, həlledici su olduqda, şəkər məhlulunun donma temperaturunun azalması qatılıqdan asılı olaraq belə dəyişir:

Şəkərin kütləsi, q	Məhlulun molyal qatılığı	Donma temperaturunun azalması, $^{\circ}C$
342	1	1,86
34,2	0,1	0,186
3,42	0,01	0,0186

Deməli, məhlulun donma və qaynama temperaturunun dəyişməsi həll olan maddənin təbiətindən deyil, yalnız həlledicinin müəyyən miqdarında həll olan maddənin mollarının sayından asılıdır. Nəzərə alınmalıdır ki, bu müddəə uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları üçündür.

Məhlulların donma və qaynama temperaturunu öyrənərək Raul aşağıdakı qanunu (II qanun) vermişdir:

Donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması məhlulun molyal qatılığı ilə düz mütənasibdir. Qanun riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$\Delta t_{\text{don}} = KC \quad \Delta t_{\text{qay}} = EC$$

burada: Δt_{don} – donma temperaturunun azalması, Δt_{qay} – qaynama temperaturunun artması, C – molyal qatılıq, K – krioskopiya sabiti, E isə ebulioskopiya sabitidir.

Tənlikdən görünür ki. $C=1$, yəni 1000 q həlledicidə 1 mol maddə həll olduqda $\Delta t_{\text{don}} = K$ və $\Delta t_{\text{qay}} = E$ olar. Bu halda K qatılığı bir molyal olan məhlulun donma temperaturunun azalmasından, E isə qaynama temperaturunun artmasından ibarətdir. Deməli, K və E dərəcələrlə ifadə olunan kəmiyyətdir. Bu kəmiyyətlər həm də məhlulun donma temperaturunun molekulyar azalması və ya qaynama temperaturunun molekulyar artması adlanır. Bəzi həlledicilərin krioskopiya və ebulioskopiya sabitlərinin qiymətləri 7.1-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7.1

Bəzi həlledicilərin krioskopiya və ebulioskopiya sabitləri

Həlledici	Donma temperaturu, °C	K	Qaynama temperaturu, °C	E
Su	0	1,86	100	0,52
Benzol	5,5	5,12	80,2	2,57
Anilin	6,0	5,87	184,4	3,69
Sirkə turşusu	16,7	3,90	118,4	3,1
Karbon 4-xlorid	-23,0	29,8	76,4	5,3

$$\Delta t_{\text{don}} = KC \quad \text{və} \quad \Delta t_{\text{qay}} = EC \quad \text{tənliklərində } C\text{-nin qiymətini } (C = \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M})$$

yerinə yazsaq, aşağıdakı ifadələr alınar:

$$\Delta t_{\text{don}} = K \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M} \quad ; \quad \Delta t_{\text{qay}} = E \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}$$

Bu tənliklərdən istifadə edərək məhlulun donma və qaynama temperaturuna əsasən, uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin molyar kütləsini təyin etmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, molyar kütləni krioskopiya üsulu ilə təyin etmək daha əlverişlidir. Ebulioskopiya üsulu ilə təyin edilmiş molyar kütlə ona görə dəqiq olmur ki, məhlulun qaynama temperaturuna atmosfer təzyiqinin sabit olmaması müəyyən təsir göstərir. Bundan başqa, əksər həlledicilərin ebulioskopiya sabiti qiymətcə onların krioskopiya sabitindən kiçikdir və buna görə də molyar kütlə böyük xəta ilə alınır.

7.8. Elektrolit məhlullar

Məhlulların elektrikkeçirmə mexanizmi ilk dəfə 1818-ci ildə Pribaltika alimi T.Qrotqus tərəfindən verilmişdir. Onun fikrincə ərinmiş halda maddənin molekulları elektrik sahəsində müsbət və mənfi yüklü hissəciklərə parçalanır və bunlar müvafiq elektrodlar tərəfindən cəzb olunur. Sonralar, XIX əsrin ortalarında, ingilis alimi M.Faradey yüklü hissəcikləri ion (yunanca «gedən» deməkdir) adlandırmış və elmə elektrolit və qeyri-elektrolit anlayışlarını daxil etmişdir.

Ərinmiş halda və ya suda məhlulları elektrik cərəyanı keçirən maddələrə elektrolit deyilir. Duz, turşu və əsasların çoxu elektrolitdir. Üzvi maddələrin əksəriyyəti istər ərinmiş, istərsə də məhlul halında elektrik cərəyanını keçirmir. Belə maddələrə *qeyri-elektrolitlər* deyilir.

Qeyd etdik ki, Vant-Hoff və Raul qanunları qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarına tətbiq olunur. Belə maddələr həll olduqda əmələ gələn hissəciklərin sayı maddənin müəyyən miqdarında olan molekulların sayına bərabərdir. Bununla əlaqədar olaraq məhlulun buxar təzyiqi, donma və qaynama temperaturu, eləcə də osmos təzyiqi məhluldakı hissəciklərin sayından, yəni həll olan maddənin qatılığından asılıdır.

Vant-Hoff və Raul qanunlarının düzgünlüyü üzvi maddələrin suda və başqa həlledicilərdə (efirdə, benzolda və s.) hazırlanmış məhlulları üzərində aparılan təcrübələrdə tamamilə təsdiq edilmişdir. Bununla belə müəyyən edilmişdir ki, elektrolit məhlulları həmin qanunlara tabe olmur. Məsələn, natrium-xloridin krioskopiya üsulu ilə təyin edilmiş molyar kütləsi həqiqi molyar kütlədən təqribən iki dəfə çoxdur. Eləcə də onun molyal məhlulunun donma temperaturunun azalması Raul qanununa görə $1,86^\circ$ olmalıdır. Əslində isə həmin məhlulun təcrübədə müəyyən edilmiş donma temperaturunun azalması, demək olar ki, iki dəfə çoxdur. Donma temperaturunun belə azalması hər hansı üzvi maddənin iki molyal qatılıqlı məhlulu üçün doğrudur. Kənaraçıxma halları çoxəsaslı turşuların, iki və üç valentli metalların duzlarının misalında kəskin sürətdə nəzərə çarpır. Vant-Hoff $P = CRT$ tənliyini elektrolitlərə də tətbiq etmək məqsədilə, tənliyə izotonik əmsal (i) əlavə etmişdir. Bununla əlaqədar olaraq, qeyri-elektrolit məhlulların xassələrini xarakterizə edən Vant-Hoff və Raul qanunlarının riyazi ifadələri elektrolit məhlulları üçün belə ifadə olunur:

$$P = i CRT, \quad \Delta P = i P_0 \frac{n}{N}, \quad \Delta t_{\text{don}} = i KC, \quad \Delta t_{\text{qay}} = i EC$$

İzotonik əmsal elektrolitlərin Vant-Hoff və Raul qanunlarından kənarçıxma ölçüsünü göstərir. Məsələn, $i = 2$ o deməkdir ki, məhlulda əmələ gələn hissəciklərin sayı gözənilmədiyindən iki dəfə çoxdur. Başqa sözlə, bu əmsal osmos təzyiqinin, donma və qaynama temperaturlarının təcrübədə təyin edilmiş qiymətlərinin qanunların riyazi ifadələri üzrə hesablanmış nəzəri qiymətlərindən neçə dəfə çox olduğunu göstərir:

$$i = \frac{P_{\text{təc}}}{P_{\text{nəz}}} = \frac{(\Delta t_{\text{don}})_{\text{təc}}}{(\Delta t_{\text{don}})_{\text{nəz}}} = \frac{(\Delta t_{\text{qay}})_{\text{təc}}}{(\Delta t_{\text{qay}})_{\text{nəz}}}$$

Bəzi duzların 0,2 N məhlullarının izotonik əmsalının donma temperaturunun azalmasına əsasən təyin edilmiş qiymətləri 7.2 -ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7.2

Bəzi duzların 0,2N məhlulları üçün izotonik əmsalın qiyməti

Duz	Donma temperaturunun azalması		$i = \frac{(\Delta t_{\text{don}})_{\text{təc}}}{(\Delta t_{\text{don}})_{\text{nəz}}}$
	Təcrübədə təyin edilmiş $(\Delta t_{\text{təc}})$	Tənlik üzrə hesablanmış $(\Delta t_{\text{nəz}})$	
KCl	0,673	0,372	1,81
KNO ₃	0,664	0,372	1,78
MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, məhlulu durulaşdırdıqca, izotonik əmsalın qiyməti artaraq 2, 3, 4 ... tam ədədlərə yaxınlaşır. Məsələn, birvalentli metalın birəsaslı turşularla əmələ gətirdiyi duzların duru məhlulları üçün izotonik əmsalın qiyməti ikiyə yaxındır.

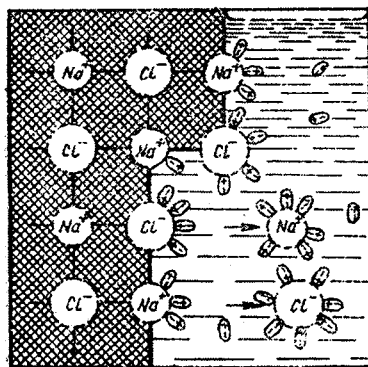
7.9. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi

Elektrolit məhlulların Vant-Hoff və Raul qanunlarına tabe olmamasının səbəbi 1887-ci ildə İsveç alimi S.Arrenius tərəfindən izah edilmişdir. Arrenius məhlulun elektrikkeçirməsini ölçməklə onun osmos təzyiqini və buna əsasən də izotonik əmsalının qiymətini hesablamışdır. O, müəyyən etmişdir ki, izotonik əmsalın donma

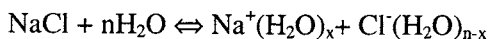
temperaturunun azalmasına görə təyin edilmiş qiyməti, məhlulun elektrikkeçirməsinə əsasən hesablanmış qiyməti ilə uyğun gəlir. Arrenius bu müşahidələr əsasında, Qrotqusun nəzəriyyəsindən fərqli olaraq, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, məhlulda elektrolitlərin daha kiçik hissəciklərə ayrılması elektrik cərəyanının təsiri olmadan da baş verir. Məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti ilə onun osmos təzyiqi arasındakı əlaqəni izah etmək üçün Arrenius elektrolitik dissosiasiya (latınca «ayrılma» deməkdir) nəzəriyyəsini irəli sürür. Bu nəzəriyyəyə əsasən elektrolitlər suda həll olduqda yüklü hissəciklərə – ionlara dissosiasiya edir. Elektrolit məhlulların osmos təzyiqi dissosiasiya nəticəsində əmələ gələn hissəciklərin sayından asılı olaraq artır.

Arrenius məhlulların fiziki nəzəriyyəsinin tərəfdarı olduğundan həll olan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almırdı və buna görə də ionlara tamamilə sərbəst hissəciklər kimi baxırdı.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin sonrakı inkişafı rus alimləri L.V.Pisarjevski, V.A.Kistyakovski və xüsusilə İ.A.Kablukovun işləri ilə əlaqədardır. D.İ.Mendeleyevin məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsinə əsaslanaraq, Kablukov 1891-ci ildə göstərmişdir ki, elektrolitin ionlara ayrılmasına səbəb onun polyar su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmasıdır. Kablukov qeyd etmişdir ki, hər hansı bir duzun, məsələn, natrium-xloridin kristalını suda həll etdikdə suyun polyar molekullarının mənfi qütbləri ilə natrium ionları və müsbət qütbləri ilə xlorid ionları bir-birini cəzb edir. Suyun hərəkətdə olan molekullarının cəzb olunmuş su molekullarına etdiyi zərbələrin təsiri nəticəsində kristaldan ionlar qoparaq məhlula keçir və hidratlaşır (şəkil 7.6.).

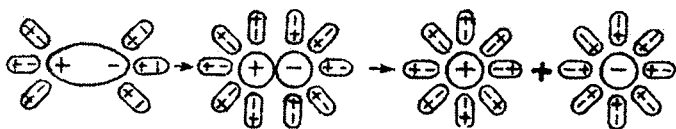
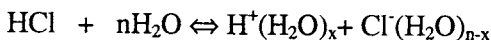


Şəkil 7.6 . Natrium-xloridin həllolma mexanizmi



Kationların ölçüsü anionların ölçüsündən böyük olduğu üçün onlar su molekullarını daha böyük qüvvə ilə cəzb edir. Kationun radiusu nə qədər kiçik olsa, onun hidratlaşmasında iştirak edən su molekullarının sayı da az olur. Məsələn, çox da böyük ölçüyə malik olmayan berillium ionu tetrahidrat $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, nisbətən böyük ölçülü kationlar isə heksahidratlar $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ əmələ gətirir. İonların hidratlaşma dərəcəsi məhlulun qatılığından və başqa amillərdən də asılıdır.

Kristal qəfəsi ion quruluşlu olan maddələrlə yanaşı, polyar kovalent rabitəli molekullar da suda ionlara ayrılır. Məsələn, hidrogen-xlorid həll olduqda suyun dipollarının təsiri nəticəsində onun qütbləri arasındakı məsafə uzanır və nəhayət, atomlar arasındakı rabitə qırılır. Elektron cütünün xlor atomuna keçməsi nəticəsində, kovalent polyar rabitə ion rabitəsinə çevrilir və hidrogen-xlorid molekulu iki hidratlaşmış iona ayrılır (şəkil 7.7):



Şəkil 7.7. Polyar molekulun dissosiasiyası

Müxtəlif həlledicilərin ionlaşdırıcı təsirini öyrənən ilk tədqiqat işləri İ.A.Kablukov tərəfindən aparılmışdır. O, ilk dəfə 1889-cu ildə hidrogen-xloridin etil efirində və amil spirtində elektrikkeçirmə qabiliyyətini ölçmüşdür. Daha sonra kimyaçılar mühiti su olmayan məhlulları tədqiq edərkən həll olan maddənin molekullarına mühitin göstərdiyi ionlaşdırıcı təsiri öyrənmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, elektrolitlər nəinki suda, eləcə də etil spirti, qarışqa turşusu və bəzi başqa həlledicilərdə də dissosiasiya edir. Bunlara ionlaşdırıcı həlledicilər adı verilmişdir.

Təcrübə göstərir ki, dielektrik sabiti böyük olan həlledicilərin ionlaşdırıcı qabiliyyəti də böyük olur (Tomson-Nernst qaydası).

Bunlar, adətən, çox polyar molekullu mayelərdir. Əksinə, qeyri-polyar və ya az polyar həlledicilərdə elektrolitlərin ionlara dissosiasiyası, demək olar ki, müşahidə edilmir. Dielektrik sabiti müəyyən mühitdə yerləşən iki elektrik yükü arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsinin vakuuma nisbətən neçə dəfə kiçik olduğunu göstərir. Bəzi həlledicilərin 20°C-də təyin edilmiş dielektrik sabiti 7.3-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7.3

Bəzi həlledicilərin dielektrik sabiti

Maddə	Dielektrik sabiti	Maddə	Dielektrik sabiti
Hava	1,0	Etil spirti	25,7
Benzol	2,3	Metil spirti	33,0
Karbon-disulfid	2,6	Qarışqa turşusu	69,0
Xloroform	5,0	Su	81,0
Aseton	21,3	Sianid turşusu	96,0

Suyun dielektrik sabiti böyük olduğundan, ionlaşdırıcı qabiliyyəti də nisbətən böyükdür. Onun dielektrik sabitinin qiyməti göstərir ki, mühiti su olan məhlullarda ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi, onların kristaldakı təsir qüvvəsinə nisbətən 81 dəfə azdır.

Həlledicinin təsiri nəticəsində elektrolitlərin ionlara ayrılmasına elektrolitik dissosiasiya deyilir.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Elektrolitlər suda həll olduqda onlar müsbət və mənfi yüklü ionlara ayrılır.

2. Məhluldan elektrik cərəyanı keçdikdə müsbət yüklü ionlar katoda, mənfi yüklü ionlar isə anoda doğru hərəkət edir. Odur ki, onlar uyğun olaraq kation və anionlar adlanır.

3. Zəif elektrolitlərin dissosiasiyası dönmə prosesidir. Molekulların ionlara ayrılması ilə yanaşı, əksyüklü ionlar bir-biri ilə birləşərək yenidən molekullar əmələ gətirir. Bu proses molyarlaşma adlanır.

4. İonlar xassə etibarı ilə atom və molekullardan fərqlənir.

7.10. Zəif və qüvvətli elektrolitlər. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti

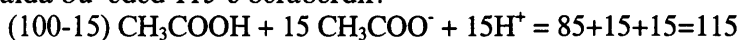
Qüvvətli elektrolitlər tam dissosiasiya etdiyi halda zəif elektrolitlərin dissosiasiyası dönən prosesdir. Buna görə də zəif elektrolitlərin dissosiasiya tənliyində bərabərlik işarəsi əks istiqamətli oxlarla əvəz edilir. Prosesin dönən olması onu göstərir ki, həll olan elektrolitin yalnız müəyyən hissəsi ionlara ayrılır. Elektrolitlərin ionlara ayrılma qabiliyyəti dissosiasiya dərəcəsi ilə ifadə olunur və α ilə işarə edilir.

İonlara ayrılan molekulların sayının (n) həll olmuş maddə molekullarının ümumi sayına (N) olan nisbətində dissosiasiya dərəcəsi deyilir və %-lə ifadə olunur:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100$$

Tutaq ki, sirkə turşusunun hər 100 molekulundan 15 -i məhlulda dissosiasiya etmişdir. Onda $\alpha = 15/100 \cdot 100 = 15\%$ olar.

Dissosiasiya dərəcəsi məlum olduqda, məhluldakı molekul və ionların ümumi sayını hesablamaq mümkündür. Məsələn, göstərilən misalda bu ədəd 115-ə bərabərdir:



Dissosiasiya dərəcəsinin qiymətinə görə elektrolitlər üç qrupa bölünür:

1. Zəif elektrolitlər ($\alpha < 20\%$) NH_4OH , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_3BO_3 , H_2SiO_3 və s.

2. Orta qüvvətli elektrolitlər ($\alpha = 20\% - 50\%$). $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ və s.

3. Qüvvətli elektrolitlər ($\alpha > 50\%$). KOH , NaOH , HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ və s.

Qüvvətli və zəif elektrolitlər arasında kəskin sərhəd yoxdur. Eyni maddə bir həlledicidə zəif, digərində qüvvətli elektrolit ola bilər. Məsələn, natrium-yodid sulu məhlulda qüvvətli, aseton məhlulunda isə zəif elektrolitdir.

Dissosiasiya dərəcəsinə təsir edən amillər aşağıdakılardır:

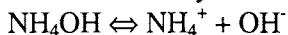
1. Həll olan maddənin təbiəti. Müxtəlif maddələrin məhlulda ionlara ayrılma qabiliyyəti eyni deyildir. Belə ki, zəif elektrolitlər qismən, qüvvətli elektrolitlər isə tam dissosiasiya edir.

2. Həllədicinin təbiəti. Suyun dielektrik sabiti böyük olduğundan məhlulda müxtəlif yüklü ionlar arasındakı elektrostatik təsir qüvvəsi də az olur və buna görə də molyarlaşma sürəti azalır. Odur ki, eyni qatılıqda götürülmüş məhlulun mühiti su olduqda dissosiasiya dərəcəsi digər həllədicilərə nisbətən böyük olur.

3. Məhlulun qatılığı. Məhlulun qatılığı azaldıqca, ionların görüşməsi ehtimalı da azalır və buna görə də tarazlıq ionlaşma istiqamətində yerini dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulun durulaşdırılması əslində ionlaşma sürətini dəyişmir. Duru məhlullarda ionlar arasındakı toqquşmaların sayı azaldığından molyarlaşma sürəti də nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Bu isə tarazlığın dissosiasiya istiqamətində dəyişməsinə və dissosiasiya dərəcəsinin artmasına səbəb olur.

4. Temperatur. Elektrolitik dissosiasiya prosesində istilik cüzi miqdarda udulur və ya ayrılır. Odur ki, temperaturun dəyişməsi dissosiasiya dərəcəsinə o qədər də təsir göstərmir. Temperatur artdıqda elektrolitlərin elektrikkeçirmə qabiliyyəti artır. Lakin bu hal əsasən ionların hidratlaşma dərəcəsinin və mühitin özlülüyünün azalması, eləcə də ionların hərəkət sürətinin artması ilə əlaqədardır. Bu cəhətdən su xüsusi mövqe tutur. Suyun dissosiasiyası endotermik prosesdir və 57,3 kC istilik sərf etməklə gedir. Odur ki, temperatur artdıqda suyun dissosiasiya dərəcəsi də artır. Qüvvətli elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsi temperatur artdıqca azalır, zəif elektrolitlərdə isə artır.

5. Eyni adlı ionun təsiri. Dissosiasiya nəticəsində əmələ gələn ionlardan birinin qatılığını dəyişməklə tarazlığı bu və ya digər istiqamətdə dəyişmək mümkündür. Məsələn, ammonium-hidroksid suda aşağıdakı tənlik üzrə dissosiasiya edir:



Məhlulun üzərinə bir qədər ammonium-xlorid əlavə etsək, NH_4^+ ionunun qatılığı artacaq və tarazlıq molyarlaşma istiqamətində yerini dəyişəcək. Tarazlığın belə yerdəyişməsi Le-Şatelye prinsipinə tabedir. Bu prinsipə əsasən, məhlulda əmələ gələn ionlardan birini kənar etməklə dissosiasiya dərəcəsinə artırmaq mümkündür. Deməli, zəif elektrolitin məhluluna tərkibində eyni adlı ion olan elektrolit əlavə etdikdə dissosiasiya dərəcəsi azalmalıdır.

Elektrolitin dissosiasiya dərəcəsinə məhlulun osmos təzyiqinə, buxar təzyiqinin və donma temperaturunun azalmasına, yaxud qaynama temperaturunun artmasına əsasən təyin etmək olar. Bütün bu kəmiyyətlər həll olan maddənin hissəciklərinin sayından asılı olaraq dəyişir. Elektrolitlər dissosiasiya etdiyindən, onların məhlullarındakı hissəciklərin sayı qeyri-elektrolitlərin ekvimolyar məhlullarındakı hissəciklərin sayından həmişə çox olur. Deməli, dissosiasiya dərəcəsi artdıqca, izotonik əmsalın qiyməti də böyük olar. Həqiqətən də Vant-Hoff duzların məhlullarının osmos təzyiqini təcrübədə təyin etdikdə müəyyən etmişdir ki, izotonik əmsalın qiyməti həmin məhlullar üçün kəsrlə ədədlərdir. Lakin bu qiymətlər məhlulu durulaşdırdıqca tam ədədlərə yaxınlaşır.

Beləliklə, hər hansı elektrolit məhlulu üçün izotonik əmsalın qiyməti o zaman maksimuma çatırsa ki, həll olan maddənin bütün molekulları ionlara ayrılırsın. Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki, izotonik əmsalın müxtəlif elektrolitlər üçün aldığı qiymət onların dissosiasiya dərəcəsindən asılıdır. Bu asılılığı riyazi olaraq ifadə edək. Tutaq ki, suda N sayda elektrolit molekulu həll edilmiş və bunların hər biri n sayda iona ayrılmışdır. Dissosiasiya dərəcəsini α ilə işarə etsək, dissosiasiya etmiş molekulların sayı $N\alpha$, əmələ gələn ionların sayı isə $N\alpha n$ olar. Onda dissosiasiya etməyən molekulların sayı $N - N\alpha = N(1 - \alpha)$ olacaqdır. Deməli, məhlulda olan molekulların və ionların ümumi sayı $N\alpha n + N(1 - \alpha)$ olar ki, bunun da həll olan molekulların ümumi sayına nisbəti izotonik əmsalı ifadə edir:

$$i = \frac{N\alpha n + N(1 - \alpha)}{N} = \frac{N[(n - 1)\alpha + 1]}{N} = (n - 1)\alpha + 1$$

Buradan $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$ olar.

Beləliklə, elektrolit məhlulun donma temperaturunun azalmasına və ya qaynama temperaturunun artmasına əsasən təyin edilən izotonik əmsal məlum olduqda, göstərilən düsturla dissosiasiya dərəcəsini hesablamaq olar.

Təcrübədə elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsini bir qayda olaraq məhlulların elektrikkeçirməsinə əsasən təyin edirlər. Bu məqsədlə, müxtəlif elektrolitlər üçün müqayisə edilə bilən kəmiyyətlər almaq üçün λ ilə işarə olunan ekvivalent elektrikkeçirmə qabiliyyətindən istifadə

olunur. *Tərkibində 1 mol-ekvivalent elektrolit olan 1 litr məhlulun elektrik keçirməsi ekvivalent elektrikkeçirmə adlanır.*

Elektrolit məhlulların ekvivalent elektrikkeçirmə qabiliyyəti xüsusi elektrikkeçiriciliklə, yəni 1sm^3 məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur.

Ekvivalent elektrikkeçiriciliyi ilə xüsusi elektrikkeçiricilik arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

burada: χ (kappa) – xüsusi elektrikkeçiricilik, C isə məhlulun normal qatılığıdır.

Təcrübədə elektrolit məhlulun xüsusi elektrikkeçirmə qabiliyyətini təyin etməklə, ekvivalent elektrik keçirməsini də hesablamaq olar. Məhlulu durulaşdırdıqda elektrolitlərin ekvivalent elektrik keçirməsi müəyyən bir həddə qədər artır və sonsuz durulaşdırmada maksimum qiymət alır. Bu halda dissosiasiya dərəcəsi vahidə bərabər olur. Məhlulun sonrakı durulaşdırılması ekvivalent elektrikkeçirmənin qiymətini dəyişdirmir. Ekvivalent elektrikkeçirmənin maksimum qiyməti sonsuz durulaşdırmadakı elektrikkeçirmə adlanır və λ_{∞} ilə işarə edilir. Sonsuz durulaşdırmada elektrolit tam dissosiasiya etdiyindən, dissosiasiya dərəcəsi $\alpha = 1$ olur. Başqa durulaşdırma hallarında isə elektrolit qismən dissosiasiya etdiyindən $\alpha < 1$ olmalıdır. Sonuncu hala uyğun gələn ekvivalent elektrikkeçirməni λ_v ilə işarə etsək, yaza bilərik:

$$\lambda_v = \lambda_{\infty} \alpha$$

Deməli, məhlulun ekvivalent elektrikkeçirmə qabiliyyəti dissosiasiya dərəcəsi ilə mütənəsbidir. Buradan belə nəticə çıxır ki, dissosiasiya dərəcəsi elektrolit məhlulun ekvivalent elektrik keçirməsinin hər hansı durulaşdırmadakı qiymətinin sonsuz durulaşdırmadakı qiymətinə olan nisbətinə bərabərdir:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

İki iona ayrılan hər hansı zəif elektrolitin dissosiasiyası ümumi şəkildə aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Tarazlıq halında dissosiasiya tənliyinə kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etsək, aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Tarazlıq sabiti K bu halda dissosiasiya sabiti adlanır. Dissosiasiya sabiti elektrolitlərin ionlara dissosiasiya etmək qabiliyyətini daha yaxşı xarakterizə edir. Onun qiyməti böyük olduqca elektrolit yaxşı dissosiasiya edir, yəni tarazlıq halında ionların qatılığı da bir o qədər böyük olur. Dissosiasiya sabiti elektrolitin təbiətindən, həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılıdır. Ondan istifadə edərək elektrolitin qüvvətli və ya zəif olduğunu müəyyən etmək olar. Zəif elektrolitlərdən fərqli olaraq, qüvvətli elektrolitlər tam dissosiasiya etdikləri üçün onların dissosiasiya sabiti olmur.

Bəzi zəif elektrolitlərin dissosiasiya sabiti 7.4-cü cədvəldə verilmişdir.

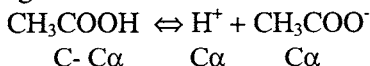
Cədvəl 7.4

Bəzi zəif elektrolitlərin 25°C-də dissosiasiya sabiti

Elektrolit	Dissosiasiya tənliyi	Dissosiasiya sabiti
HNO ₂	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₃	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6 \cdot 10^{-8}$
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$6 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1 \cdot 10^{-14}$
H ₃ PO ₄	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$8 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-12}$
H ₂ CO ₃	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
CH ₃ COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-5}$
HCN	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$8 \cdot 10^{-10}$
NH ₄ OH	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$2 \cdot 10^{-5}$

Dissosiasiya sabitindən istifadə edərək məhlulda elektrolitin ayrı-ayrı ionlarının qatılığını dəyişmək və bununla da mühitin turşuluğunu, yaxud əsəliğini azaltmaq mümkündür.

Dissosiasiya sabiti ilə dissosiasiya dərəcəsi arasında asılılıq mövcuddur. Bu asılılığı aşağıdakı misal üzərində izah edək. Sirkə turşusunun məhluldakı ilkin qatılığını C və onun dissosiasiya dərəcəsini α işarə etsək, onda dissosiasiya nəticəsində əmələ gələn ionların hər birinin qatılığı $C\alpha$ və tarazlıq həlində dissosiasiya etməmiş molekulların qatılığı $C - C\alpha$ olar:



Deyilənləri nəzərə alaraq, kütlələrin təsiri qanununa əsasən yazı bilərik.

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

Bu düstur V.Ostvaldın durulaşdırma qanununun riyazi ifadəsidir. Bundan istifadə edərək, məhlulun istənilən qatılığında zəif elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi məlum olduqda, onun dissosiasiya sabitini hesablamaq olar. Eləcə də, dissosiasiya sabiti məlum olduqda elektrolitin dissosiasiya dərəcəsini hesablamaq mümkündür. Elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi çox kiçik olduqda $1 - \alpha$ kəmiyyətini

nəzərə almamaq olar. Onda $K = C\alpha^2$ və buradan $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ olar.

Tənlikdən aydındır ki, elektrolit məhlulunu durulaşdırdıqca, dissosiasiya dərəcəsi artır. $C = n/V$ olduğundan $\alpha = \sqrt{K \frac{V}{n}}$ alırıq. Bu ifadə Ostvaldın durulaşdırma qanununun başqa şəkildə riyazi ifadəsidir.

Zəif elektrolitin dissosiasiya sabiti qatılıqdan asılı deyil. Məsələn, sirkə turşusunun 0,1 M və 0,01M məhlulları üçün dissosiasiya dərəcəsinin uyğun olaraq $\alpha = 0,0132$ və $\alpha = 0,041$ olduğu məlum isə, məhlulların dissosiasiya sabitini hesablayaq:

$$K_1 = \frac{0,1 \cdot 0,0132^2}{1 - 0,0132} = 0,0000175 \text{ və ya } 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{0,01 \cdot 0,041^2}{1 - 0,041} = 0,0000175 \text{ və ya } 1,75 \cdot 10^{-5}$$

7.11. Qüvvətli elektrolitlər. İonların fəallığı

Müəyyən edilmişdir ki, qüvvətli elektrolitlərin məhlullarında sərbəst molekulalar olmur. Bu da onların suda tam dissosiasiya etməsi ilə əlaqədardır. Odur ki, onlar kütlələrin təsiri qanununa və Ostvaldın durulaşma qanununa tabe olmur. Məsələn, hər hansı qüvvətli elektrolitin müxtəlif qatılıqlı məhlulları üçün təcrübədə təyin edilmiş dissosiasiya dərəcəsinin qiymətinə əsasən dissosiasiya sabitini hesabladıqda alınan nəticələr eyni olmur. Qüvvətli elektrolitlərin məhlullarına kütlələrin təsiri qanununun tətbiq olunmamasının əsas səbəbi, ionlar arasında elektrostatik təsir qüvvəsinin mövcud olmasıdır. Debay və Xyunkel tərəfindən 1923-cü ildə irəli sürülmüş nəzəriyyəyə əsasən qüvvətli elektrolitlər suda həll olduqda məhlulun qatılığından asılı olmayaraq, tam dissosiasiya edir. Lakin əmələ gələn ionlar məhlulda tamamilə sərbəst halda olmur. Müxtəlif yüklü ionlar bir-birini cəzb edir və nəticədə hər bir ion, kristal qəfəsində olduğu kimi, öz ətrafında əks işarəli ionlardan ibarət «atmosfer» (mühit) yaratmış olur. Məhlulda elektrik cərəyanı mənbəyi ilə birləşdirilmiş elektrodlar daxil etdikdə hər bir ion müəyyən istiqamətdə, onu əhatə edən «ion atmosferi» isə əks işarəli olduğu üçün, əksinə hərəkət etməyə çalışaraq ionun sərbəst hərəkətinə mane olur və onun sürətini azaldır. Bu isə məhlulun ümumi elektrikkeçirmə qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur.

Məhlulun qatılığı artdıqca ionlararası məsafənin azalması nəticəsində qarşılıqlı cazibə qüvvəsi güclənir və məhlulda müxtəlif işarəli ion cütləri əmələ gəlir. İon cütləri özlərini bir növ dissosiasiya etməmiş molekulalar kimi aparır. Elektrostatik qarşılıqlı təsirin bu qayda ilə artması ionların elektrik sahəsində hərəkət sürətinin xeyli zəifləməsinə və məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyətinin daha da azalmasına səbəb olur. Aydındır ki, məhlulun qatılığı azaldıqda ionlararası məsafənin artması ilə əlaqədar olaraq onların qarşılıqlı cazibə qüvvəsi də zəifləyir və beləliklə, məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti artır. Lakin bu halda məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti, müasir nəzəriyyəyə görə, dissosiasiya dərəcəsinin artması ilə deyil, ionların hərəkət sürətinin artması ilə izah olunur. Qüvvətli elektrolit məhlulunun qatılığı artdıqca dissosiasiyaanın tam getməsinə baxmayaraq, məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti azalır və buna əsasən hesablanmış dissosiasiya dərəcəsinin qiyməti də vahiddən kiçik

olur. Odur ki, qüvvətli elektrolit məhlulları üçün α -nın qiyməti həqiqi deyil, zahiri dissosiasiya dərəcəsinə göstərir.

Beləliklə, ionlararası cazibə qüvvəsi məhlulun nəinki elektrikkeçirmə qabiliyyətinə, həm də onun osmos təzyiqinə, donma və qaynama temperaturuna, eləcə də ionların reaksiya qabiliyyətinə təsir göstərir. Başqa sözlə desək, ionlararası qüvvə ionların fəallığını azaldır və onlar reaksiyada həqiqi qatılıqda olduğundan az təsir göstərir.

Qüvvətli elektrolitlərin bütün bu xassələrini düzgün qiymətləndirmək üçün hal-hazırda qatılıq əvəzinə ionların fəal (aktiv) qatılığı anlayışından istifadə olunur. Bu anlayışı 1923-cü ildə Amerika alimi D.Lyuis təklif etmiş və onu fəallıq (aktivlik) adlandırmışdır. İonun fəallığı dedikdə onun şərti, zahiri qatılığına uyğun gələn, yəni kimyəvi reaksiyalarda təsir göstərə bilən effektiv qatılığı nəzərdə tutulur. Məsələn, natrium-xloridin normal məhlulunda Na^+ və Cl^- ionlarının fəallığının 0,65 mol/l olması o deməkdir ki, məhlulun fiziki-kimyəvi xassələri ionların 1 mol/l-ə bərabər olan qatılığı ilə deyil, onların 0,65 mol/l-ə uyğun gələn fəallığı ilə, yəni effektiv qatılığı ilə müəyyən edilir.

İonun fəallığı və qatılığı arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$a = f C$$

burada: a – ionun fəallığı, C – ionun qatılığı, f isə fəallıq əmsalıdır.

Təcrübədə fəallıq əmsalını məhlulun donma temperaturuna və başqa xassələrinə görə təyin edirlər. Fəallıq əmsalı elektrostatik təsiri nəzərə alır və real məhlulların ideal məhlullardan, yəni məhlulda ionlararası təsir qüvvəsinin olmadığı halından kənaraçıxma ölçüsünü ifadə edir. Fəallıq əmsalı qatılıqdan asılı olaraq dəyişir. Qatı məhlullar üçün fəallıq əmsalı vahiddən kiçikdir. $f=1$ olduqda ionlararası qüvvələr demək olar ki, təsir göstərmədiyindən, ionların hərəkəti sərbəstləşir və $a=C$ olur. Bu hal zəif elektrolitlərin duru məhlulları və qüvvətli elektrolitlərin çox duru məhlulları ($C \approx 0,0001M$) üçün doğrudur. Odur ki, belə məhlullar üçün ionlararası təsir qüvvələrini kiçik bir xəta ilə nəzərə almasaq, ionların fəal qatılığı əvəzinə həqiqi qatılıqdan istifadə etmək olar.

İonun həqiqi qatılığını (C^1) təyin etmək üçün elektrolitin ümumi qatılığını (C) onun dissosiasiya dərəcəsinə (α) və əmələ gələn ionların sayına (n) vurmaq lazımdır: $C^1 = C\alpha n$

Alüminium-sulfatın 0,5 M məhlulunun dissosiasiya dərəcəsinin 40% olduğu məlumdursa, ionların həqiqi qatılığını hesablayaq:

$$C_{Al^{3+}}^I = C\alpha_n = 0,5 \cdot 0,4 \cdot 2 = 0,4 \text{ mol/l və ya } 27 \cdot 0,4 = 10,8 \text{ q/l}$$

$$C_{SO_4^{2-}}^I = C\alpha_n = 0,5 \cdot 0,4 \cdot 3 = 0,6 \text{ mol/l və ya } 96 \cdot 0,6 = 57,6 \text{ q/l}$$

Fəallıq əmsalı, adətən, vahiddən kiçik olduğundan ionların fəallığı da onların həqiqi qatılığından az olur. Məsələn, xlorid turşusunun 0,1 M məhlulunda H^+ və Cl^- ionlarının fəallıq əmsalı 0,0814-ə bərabərdir:

$$a_{H^+} = [H^+]f = 0,1 \cdot 0,814 = 0,0814 \text{ mol/l}$$

$$a_{Cl^-} = [Cl^-]f = 0,1 \cdot 0,814 = 0,0814 \text{ mol/l}$$

Beləliklə, xlorid turşusunun 0,1 M məhlulunda ionların fəallığı onların həqiqi qatılığından bir qədər azdır. Odur ki, bu halda məhlulun xassələri ionların 0,1 mol/l-ə bərabər olduğu qatılığı ilə deyil, onların 0,0814 mol/l-ə uyğun gələn fəallığı ilə, yəni effektiv qatılığı ilə müəyyən edilir.

Fəallıq əmsalı məhlulda olan bütün ionların qatılığından və onların yükündən asılıdır. Bu asılılığı xarakterizə etmək üçün məhlulun ion qüvvəsi (μ) anlayışından istifadə olunur. İon qüvvəsi məhlulda olan bütün ionların qatılığının onların yüklərinin kvadratına vurma hasilinin yarısına bərabərdir.

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots + C_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum C_n z_n^2$$

burada : z – ionların yükü, C isə ionların qatılığıdır.

Bir litrində 0,01 mol $BaCl_2$ və 0,1 mol $NaNO_3$ olan məhlulun ion qüvvəsini hesablayaq:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([Ba^{2+}]2^2 + 2[Cl^-]1^2 + [Na^+]1^2 + [NO_3^-]1^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,01 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,13 \end{aligned}$$

Fəallıq əmsalını təyin etmək üçün, adətən, məhlulun ion qüvvəsini hesablayır və cədvəl üzrə fəallıq əmsalını tapırlar. 7.5 –ci cədvəldə durulaşdırılmış məhlulların ion qüvvəsindən asılı olaraq müxtəlif yüklü ionlar üçün fəallıq əmsalının qiymətləri verilmişdir.

Bəzi ionların ion qüvvəsi və fəallıq əmsalı

İonlar	İon qüvvəsi üçün fəallıq əmsalı					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Birvalentli	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
İkivalentli	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Üçvalentli	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Cədvəlin üst cərgəsində ion qüvvəsinin qiymətləri, alt cərgələrdə isə bu qiymətlərə uyğun gələn fəallıq əmsallarının qiyməti verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, məsələn, məhlulun ion qüvvəsi 0,1 olduqda, birvalentli ionun fəallıq əmsalı 0,80-dir.

Çox duru məhlullarda fəallıq əmsalının məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı Debay-Xyunkel düsturu ilə ifadə olunur:

$$\lg f = -\frac{1}{2} z^2 \sqrt{\mu}$$

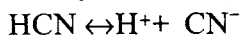
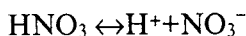
Fəallıq əmsalını təcrübədə məhlulun donma temperaturunun azalmasına və ya qaynama temperaturunun artmasına görə hesablamaq olar.

İonun qatılığı əvəzinə onun fəallığından istifadə etdikdə kütlələrin təsiri qanununu qüvvətli elektrolitlərə də tətbiq etmək olar.

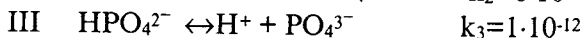
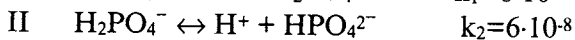
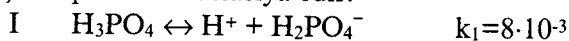
7.12. Elektrolitlərin dissosiasiyası

Elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsini ölçməklə müəyyən edilmişdir ki, onların ionlara ayrılma qabiliyyəti, hətta məhlulun qatılığı eyni olduqda belə müxtəlifdir. Məsələn, qatılığı 0,1 N olan məhlulda nitrat və ya xlorid turşusu tamamilə ionlara ayrıldığı halda, karbonat və ya sianid turşusu həmin şəraitdə az dissosiasiya edir. Suda həll olan əsaslardan zəif dissosiasiya edən ammonium-hidroksiddir. Qələvilər və duzların əksəriyyəti suda yaxşı dissosiasiya edir.

Turşuların dissosiasiyası. Elektrotik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə məhlulda hidrogen və turşu qalığı ionlarına dissosiasiya edən elektrolitlərə turşu deyilir:

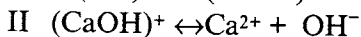
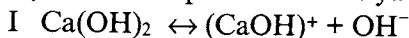


Turşuları suda həll etdikdə H^+ ionu su molekulu ilə hidroksonium ionu əmələ gətirir. Sadəlik üçün bu nəzərə alınmır. Çoxəsaslı turşular pilləli dissosiasiya edir:

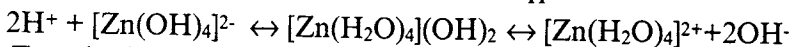


Əsas etibarilə birinci pillə üzrə gedən dissosiasiya məhlulda turşuluq yaradır. Dissosiasiya sabitlərinin qiymətindən göründüyü kimi, ikinci və üçüncü pillədə ionlara ayrılma getdikcə zəifləyir. Odur ki, məhlulda demək olar ki, PO_4^{3-} ionu olmur. Deməli, çoxəsaslı turşular məhlulda az hidrogen ionu göndərir və buna görə də belə turşular qüvvətli olmur. Duru məhlullarda dissosiasiya ikinci və üçüncü pillədə nisbətən asan gedir. Çoxəsaslı turşuların turş duz əmələ gətirməsi onların pilləli dissosiasiyası ilə əlaqədardır.

Əsasların dissosiasiyası. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə məhlulda metal və hidrokسيد ionlarına dissosiasiya edən elektrolitlərə əsas deyilir. Çoxturşulu əsaslar pilləli dissosiasiya edir:



Amfoter hidrokسيدlər praktiki olaraq suda həll olmayan, lakin turşu və qələvilərlə duz əmələ gətirən birləşmələrdir. Amfoter hidrokسيدlərin ikili xassə daşması onunla izah edilir ki, onlar şəraitdən asılı olaraq həm turşu, həm də əsas kimi dissosiasiya edir:

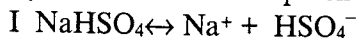


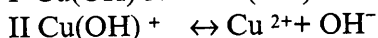
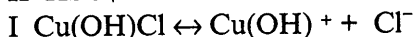
Tarazlıq halında məhlul demək olar ki, neytraldır. Məhlulda turşu əlavə etdikdə sink-hidrokسيد özünü əsas kimi aparır və tarazlıq sağa doğru yerini dəyişir. Məhlulda qələvi əlavə etdikdə isə o, turşu kimi dissosiasiya edir.

Duzların dissosiasiyası. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə məhlulda metal (yaxud ammonium NH_4^+) və turşu qalığı ionlarına dissosiasiya edən elektrolitlərə duz deyilir:



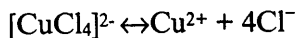
Duzların kristal qəfəsi ion tipli olduğundan, onların dissosiasiyası bir pillə üzrə gedir. Turş və əsasi duzlar isə pilləli dissosiasiya edir:



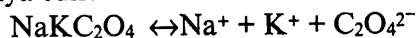


Dissosiasiya birinci pillə üzrə tam getdiyi halda, ikinci pillə üzrə xeyli zəif gedir. Belə bir fərqi yaranmasına səbəb Na^+ və H^+ ionlarının turşu qalığı ilə əmələ gətirdiyi rabitələrin eyni xarakterdə olmamasıdır. Birinci rabitə ion, ikinci isə polyar kovalent rabitədir.

İkiqat duzlar ilə kompleks birləşmələr arasında kəskin sərhəd yoxdur (kompleks birləşmələrin dissosiasiyası 143-cü səhifədə verilmişdir). İkiqat duzlara davamsızlıq sabitinin qiyməti böyük olan kompleks birləşmələr kimi baxmaq olar. Başqa sözlə desək, ikiqat duzlar məhlulda özlərini daxili sferası asan dağılan davamsız kompleks birləşmələr kimi aparır. Məsələn, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ kompleks duzunun daxili sferası davamsız olduğu üçün duru məhlulda $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ kompleks ionu tərkib hissələrinə dissosiasiya edir və tarazlıq bu halda demək olar ki, sağa doğru yönəlir.



Deyilənlərdən belə nəticə çıxır ki, ikiqat duzlar məhlulda bütünlüklə dissosiasiya edir:

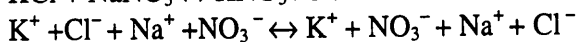
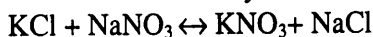


Qarışıq duzların tərkibində müxtəlif turşu qalıqları olur. Məsələn, ağardıcı əhəngə xlorid və hipoxlorit turşularının kalsium duzu kimi baxmaq olar $\text{CaCl}(\text{ClO})$. Suda həll olduqda o, Ca^{2+} , Cl^- və ClO^- ionlarına dissosiasiya edir.

7.13. Elektrolit məhlulunda ion reaksiyaları.

İon-molekul tənlikləri

İki elektrolit qarışıqından ibarət məhlulda baş verən mübadilə reaksiyasında yalnız qüvvətli elektrolitlər əmələ gələrsə, reaksiya getmir və yeni maddə alınmır. Həmin elektrolitlər məhlulda tam dissosiasiya edərək ionlar əmələ gətirir və onlar bir-birilə tarazlıqda olur. İonlar arasında yaranan tarazlıq ion tarazlığı adlanır. Bu proseslər həm molekul, həm də ion tənlikləri ilə belə yazılır:



Beləliklə, məhlulda qüvvətli elektrolitlər arasında heç bir reaksiya getmir və məhlul göstərilən misalda dörd ionun qarışığından ibarət olur: K^+ , Cl^- , Na^+ , NO_3^- . Belə məhlulu buxarlandırdıqda dörd duzun qarışığı alınır.

Elektrolitlərin suda məhlullarının qarşılıqlı təsirinə ion reaksiyaları deyilir. Bu reaksiyalarının tənlikləri ion tənlikləri adlanır.

İon tənliklərini tərtib edərkən aşağıdakı qaydalara əməl edilir:

1. Reaksiya tənliyi molekulyar şəkildə yazılır;

Az dissosiasiya edən, az həll olan (çökən) və qaz halında olan maddələr molekulyar formada yazılır;

2. Qüvvətli elektrolitlər tamamilə dissosiasiya etmiş maddələr kimi ion şəklində yazılır;

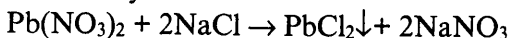
3. Tənliyin sol tərəfindəki ionların yüklərinin cəmi sağ tərəfdəki ionlarının yüklərinin cəminə bərabər olmalıdır.

Reaksiya nəticəsində əmələ gələn maddələrdən biri çöküntü və ya qaz halında ayrıldıqda, zəif elektrolit olduqda, yaxud kompleks birləşmə əmələ gəldikdə reaksiya axıra qədər gedir (Bertolle qaydası).

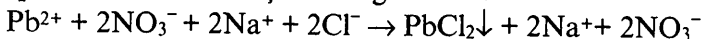
1. Çöküntülərin alınması ilə gedən ion reaksiyaları.

Qurğuşun 2-nitrat və natrium-xlorid məhlulları arasında gedən qarşılıqlı təsiri nəzərdən keçirək:

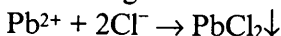
I. Molekul tənliyi:



II. Tam ion-molekul tənliyi. Bu tənlikdə əmələ gələn çöküntüdən başqa qalan maddələr ion şəklində göstərilir:



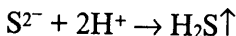
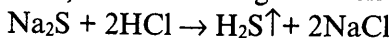
III. Qısa ion-molekul tənliyi. Bu halda reaksiya tənliyində yalnız çöküntünü əmələ gətirən ionlar göstərilir:



Reaksiyada iştirak etməyən ionların göstərilmədiyi tənliklərə qısa ion-molekul tənlikləri deyilir.

2. Qaz halında maddələrin alınması ilə gedən ion reaksiyaları.

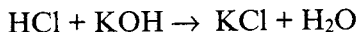
Reaksiya məhsullarından biri qaz halında ayrılan reaksiyalara misal olaraq sulfidlərə turşuların təsirini göstərmək olar:



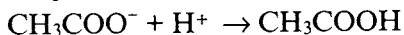
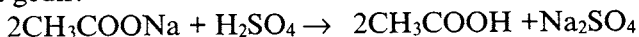
Reaksiya açıq qabda aparıldıqda hidrogen-sulfid sistemdən ayrıldığı üçün reaksiya axıra qədər gedir.

3. Zəif elektrolitlərin alınması ilə gedən ion reaksiyaları.

Neytrallaşma reaksiyaları, natrium - asetatla sulfat turşusu arasında gedən reaksiya bunlara aiddir:

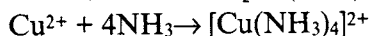
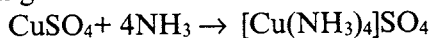


Aydındır ki, neytrallaşma reaksiyaları hidrogen və hidroksid ionları arasında gedir.



Az dissosiasiya edən maddələrin əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiyalar zamanı məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti azalır. Təcrübədə bunu müşahidə etmək mümkündür. Məsələn, üzərinə bir neçə damcı fenolftalein əlavə edilmiş kalsium-hidroksid məhluluna elektrodlar daxil edildikdə dövrəyə birləşdirilmiş elektrik lampası yanır. Məhlulu qarışdıraraq qarışdıraraq onun üzərinə duru sulfat turşusu məhlulu əlavə etdikdə, tədricən lampanın işığı zəifləyir və nəhayət sönür; məhlulun moruğu rəngi itir və o praktiki olaraq elektriki keçirmir. Bu da onunla izah edilir ki, məhlulda iştirak edən bütün ionlar az dissosiasiya edən su molekullarının və suda həll olmayan kalsium-sulfatın əmələ gəlməsinə sərf olunur.

4. Reaksiya məhsullarından biri kompleks birləşmə olana aşağıdakı reaksiyanı göstərmək olar:



7.14. Suyun ion hasili. Hidrogen göstəricisi.

İndikatorlar

Saf su çox zəif elektrik keçiriciliyinə malikdir. Onun bu xassəsi temperatur artdıqca güclənir. Suyun elektrik keçiriciliyinin az olması onun zəif dissosiasiya etməsi ilə izah olunur:



və ya



Tarazlıq halında tənliyə kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edək:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \text{ və ya } K [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

burada: K – suyun dissosiasiya sabitidir. Müəyyən edilmişdir ki, 22°C -də $K=1,8 \cdot 10^{-16}$ -dır.

Su molekullarının olduqca az bir hissəsi dissosiasiya etdiyi üçün qəbul etmək olar ki, suyun qatılığı dəyişmir.. Onun qiymətini tapmaq üçün bir litr suyun kütləsi onun molyar kütləsinə bölünür:

$$[H_2O] = 1000/18 = 55,56 \text{ mol/l}$$

Su molekullarının qatılığı sabit olduğu üçün $K[H_2O]$ hasili də sabit olmalıdır. Bu hasil K_{H_2O} ilə işarə edilir və *suyun ion hasili* adlanır.

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

Tənlikdən aydın olur ki, ionların qatılığının dəyişməsindən asılı olmayaraq, onların hasili müəyyən temperaturda sabitdir. Onun ədədi qiymətini hesablamaq olar:

$$[H^+][OH^-] = K [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Bir litr suyun dissosiasiası nəticəsində əmələ gələn H^+ və OH^- ionlarının sayca bərabər olduğunu bilərək yaza bilərik:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Deməli, 22°C -də bir litr saf suda 10^{-7} mol hidrogen ionu və 10^{-7} mol hidroksid ionu vardır. Aydındır ki, saf suya turşu əlavə edildikdə $[H^+] > 10^{-7}$ və $[OH^-] < 10^{-7}$, qələvi əlavə edildikdə isə $[H^+] < 10^{-7}$ və $[OH^-] > 10^{-7}$ olar.

Məhlulda hidrogen və ya hidroksid ionlarının qatılığını təyin etmək üçün suyun ion hasili tənliyindən istifadə edilir:

$$[H^+] = 10^{-14}/[OH^-] \text{ və ya } [OH^-] = 10^{-14}/[H^+]$$

Məsələn, $[H^+] = 10^{-6}$ mol/l olduqda $[OH^-] = 10^{-8}$ mol/l olar.

Məhlulda mühiti təyin etmək üçün, adətən, hidrogen ionlarının qatılığından istifadə olunur. $[H^+] = 10^{-7}$ mol/l olduqda mühit neytral, $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l olduqda turş, $[H^+] < 10^{-7}$ olduqda isə mühit əsasi xassəli olur.

Hesablamalarda mənfi üstlü ədədlərdən istifadə etmək əlverişli olmadığından, Danimarka alimi Sorenzenin 1909-cu ildə irəli sürdüyü təklifə əsasən, məhlulun turşuluğunu və ya əsaslığını hidrogen ionlarının qatılığını mənfi işarə ilə götürülmüş onluq loqarifm vasitəsilə

ifadə edirlər. Buna hidrogen göstəricisi deyilir və pH (pe-haş) ilə işarə olunur:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

pH = 7 olduqda mühit neytral, pH < 7 turş, pH > 7 isə əsasi olur.

Aşağıdakı şkalada hidrogen ionlarının qatılığından və pH-in qiymətindən asılı olaraq mühitin necə dəyişdiyi verilmişdir:

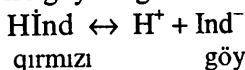
[H ⁺]	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
	← turşuluğun artması							əsaslığın artması →						
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Mühiti hidrokسيد göstəricisi ilə də xarakterizə etmək olar:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

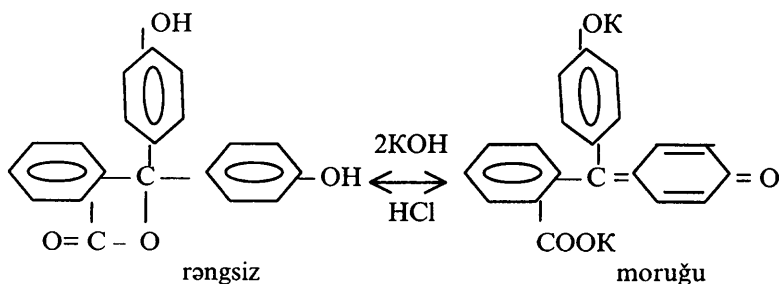
Suyun ion hasili tənliyini loqarifmlədikdə $\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14$ olar və buradan da $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ alırıq.

Bir çox hallarda kimyəvi reaksiyaların bu və ya digər istiqamətdə getməsi üçün mühitin xassəsi mühüm rol oynayır. Kimyəvi üsulla mühitin turşuluğunu və əsaslığını təyin etmək üçün indikatorlardan istifadə olunur. Indikatorlar mühitin pH-dan asılı olaraq rəngini dəyişən üzvi turşular və ya əsaslardır. Bunları şərti olaraq Hİnd və İndOH şəklində göstərirlər. Indikatorlardan ən çox tətbiq olunan lakmus, fenolftalein və metiloranjdır. Məsələn, lakmus molekul halında qırmızı, anion şəklində isə göy rəngli olur:

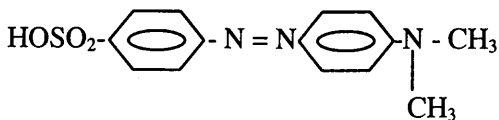


Lakmusu suda həll etdikdə məhlul bənövşəyi rəngə boyanır (neytral mühit). Məhlulə turşu əlavə etdikdə hidrogen ionlarının qatılığı artdığından tarazlıq sola yerini dəyişir və məhlul qırmızı rəngə boyanır. Əksinə, qələvi əlavə etdikdə neytrallaşma nəticəsində hidrogen ionlarının qatılığı azalır, tarazlıq sağa yönəlir və məhlul göy rəngə boyanır.

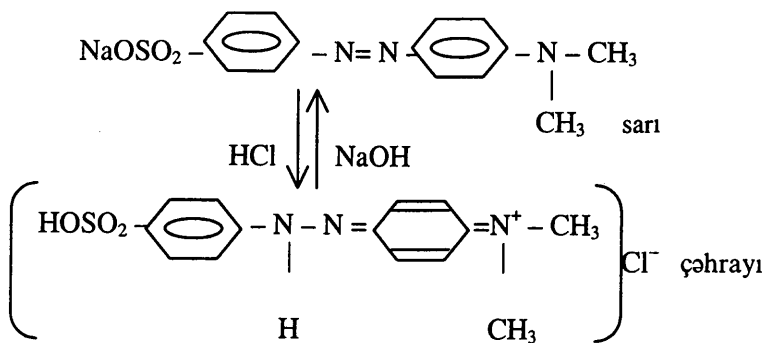
Zəif əsasi xassəyə malik olan fenolftalein turş mühitdə rəngsizdir. Əsasi mühitdə moruğu rəngə boyanması onun başqa formaya keçməsi nəticəsində baş verir:



Aşağıdakı quruluşa malik olan metiloranjdan turş mühiti təyin etmək üçün istifadə olunur:



Mühitin xassəsindən asılı olaraq metiloranjin rənginin dəyişməsi aşağıda göstərilir:



Göründüyü kimi, metiloranj qələvi mühitdə sulfoqrupun hidrogeni hesabına duz əmələ gətirərək sarı rəngə boyanır. Turş mühitdə isə azoqrupun azotu ilə hidrogen ionunun birləşməsi nəticəsində azot atomu müsbət yüklənir və indikator çəhrayı rəngə boyanır, qələvi əlavə etdikdə isə sarı rəng yenidən bərpa olunur. Bəzi indikatorların rənginin dəyişilməsi 7.6-cı cədvəldə verilmişdir.

Bəzi indikatorların rəngdəyişmə intervalı

İndikator	Rəngin dəyişmə intervalı, pH	Mühitdən asılı olaraq indikatorun rəngi	
		turş	əsasi
Metiloranj	3,1 - 4,4	qırmızı	sarı
Fenolftalein	8,2 – 10,0	rəngsiz	moruğu
Lakmus	6,0 – 8,0	qırmızı	göy
Timolftalein	9,4 - 10,6	rəngsiz	göy
Fenolrot	6,8 - 8,4	caçı	qırmızı
Metilrot	4,2 - 6,3	qırmızı	sarı

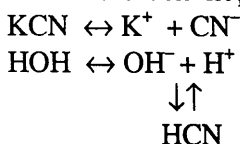
Təcrübədə pH-ı ölçmək üçün pe-şaşmetrdən istifadə olunur.

7.15. Duzların hidrolizi

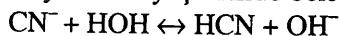
Həll olan maddə ilə həlledici arasında baş verən mübadilə xarakterli reaksiyalar ümumi şəkildə solvoliz, həlledici su olduqda isə hidroliz adlanır (latınca solvens həll edən, yunanca hudor su, lysis parçalanma deməkdir). *Duzun su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində zəif elektrolitin alınması ilə gedən mübadilə reaksiyasına duzun hidrolizi deyilir.*

Hidroliz etmələrinə görə duzlar üç qrupa bölünür:

1. Qüvvətli əsas və zəif turşudan əmələ gələn duzların (KNO_2 , KCN , $\text{Ba}(\text{CN})_2$, Na_2CO_3 , K_3PO_4 , CH_3COONa və s.) hidrolizi. Belə duzların hidrolizi nəticəsində mühit əsasi xassəli olur. Misal olaraq, kalium-sianidin hidrolizini nəzərdən keçirək:

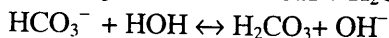
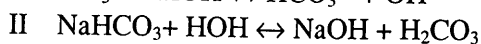
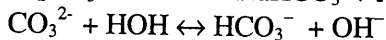
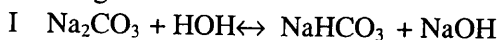


Proses nəticəsində qüvvətli əsas və zəif turşu alındığından məhlulda $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ olduğu üçün $\text{pH} > 7$ olar. Hidroliz reaksiyalarını, adətən, ion-molekulyar tənlikləri ilə də ifadə edirlər. Kalium-sianidin hidrolizi qısa ion-molekulyar tənliyi şəklində belə göstərilir:



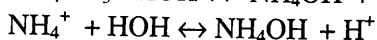
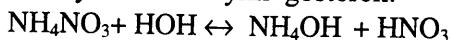
Hidrolizin bu növünə aniona görə hidroliz deyilir. Deyilənlərdən aydın olur ki, hidrolizə neytrallaşma reaksiyalarının əks prosesi kimi baxmaq olar.

Qüvvətli əsas və zəif çoxəsaslı turşudan əmələ gələn duzların hidrolizi mərhələ ilə gedir:



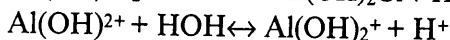
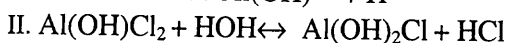
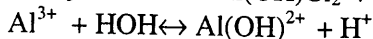
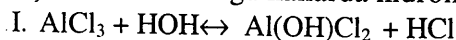
Qüvvətli əsas və zəif turşudan əmələ gələn CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ və s. duzlar suda həll olmadığı üçün hidroliz etmir.

2. Zəif əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzların (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 və s.) hidrolizi. Bu tip duzlar hidroliz etdikdə mühit turşu xassəli olur. Məsələn, ammonium-nitratın hidroliz reaksiyasının tənliyini göstərək:

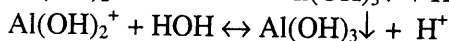
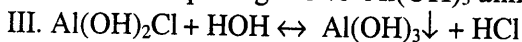


Hidrolizin bu növü kationa görə hidroliz adlanır. Kationa görə hidroliz nəticəsində zəif əsas və qüvvətli turşu alındığından, məhlulda $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ olduğu üçün $\text{pH} < 7$ olur.

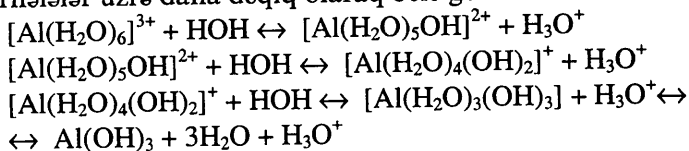
Kationun çoxvalentli olduğu hallarda hidroliz mərhələ ilə gedir:



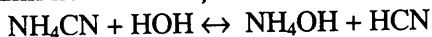
Duzların çoxmərhələli hidrolizinin birinci mərhələsi daha asan, ikinci mərhələsi çətin, göstərilən misalda isə üçüncü mərhələ praktiki olaraq getmir. Hidrolizin tam getməməsinin səbəbi məhlulda qüvvətli turşunun əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Lakin məhlulu durulaşdırıb qızdırdıqda hidroliz axıra qədər gedir və $\text{Al}(\text{OH})_3$ alınır:



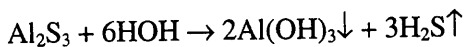
Qeyd etmək lazımdır ki, alüminium-xloridin hidrolizi sadələşmiş şəkildə verilmişdir. Hazırda qəti olaraq müəyyən edilmişdir ki, çoxturşulu əsasların hidrolizi nəticəsində akva- və hidrosokompleks birləşmələr əmələ gəlir. Odur ki, alüminium duzlarının hidrolizini bütün mərhələlər üzrə daha dəqiq olaraq belə göstərmək olar:



3. Zəif əsas və zəif turşudan əmələ gələn duzların (NH_4NO_2 , NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ və s.) hidrolizi. Göstərilən duzlardan ammonium-sianidin hidrolizini nəzərdən keçirək:



Göründüyü kimi, bu halda həm kation, həm də anion su ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Lakin sianid-ion hidrogen ionu ilə daha möhkəm birləşdiyinə görə məhlulda hidroksid ionlarının qatılığı hidrogen ionlarının qatılığına nisbətən çox olur və buna görə də mühit zəif əsasi xassə daşıyır. Hidroliz nəticəsində əmələ gələn maddələrin hər ikisi zəif elektrolit olduğundan tənlik ion şəklində göstərilir. Çox zəif əsas və çox zəif turşudan əmələ gələn duzların hidrolizi axıra qədər gedir. Məsələn:



Qüvvətli əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzlar (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 və s.) hidrolizə uğramır. Belə duzlar qüvvətli elektrolit olduğundan suda yalnız ion halında olur və məhlulda zəif elektrolit əmələ gəlmədiyini üçün mühit neytral qalır.

Duzlar hidroliz olunmasına görə bir-birindən fərqlənir. Bu fərqi müqayisə etmək üçün hidroliz dərəcəsindən istifadə olunur. Hidroliz dərəcəsi hidrolizə uğramış duz molekulları sayının götürülmüş duz molekullarının ümumi sayına olan nisbətində deyilir və faizlə ifadə olunur:

$$\alpha_h = \frac{n_h}{N_h} \cdot 100$$

burada: α_h - hidroliz dərəcəsi, n_h - hidroliz olunmuş duz molekullarının sayı, N_h isə duzun ümumi molekullarının sayıdır.

Hidroliz dərəcəsi həll olan duzun nə qədərinin hidroliz etdiyini göstərir. Hidroliz dərəcəsinə təsir göstərən amillər aşağıdakılardır:

1. Duzun təbiəti.

2. Temperatur. Temperatur artdıqda suyun ion hasili böyüyür, yəni məhlulda H^+ və OH^- ionlarının qatılığı artır. Odur ki, məhlulu qızdırdıqda duz daha yaxşı hidroliz olunur. Məsələn, natrium-asetat məhluluna bir neçə damcı fenolftalein əlavə edildikdə, adi temperaturda rəng dəyişikliyi müşahidə edilmir. Məhlulu qızdırdıqda isə moruğu rəng alınır ki, bu da hidroksid ionlarının qatılığının artması ilə əlaqədardır.



Məhlulu soyutduqda tarazlığın sola yerdəyişməsi nəticəsində rəng itir. 7.7-ci cədvəldə 0,01 M məhlulda xrom 3-xloridin hidrolizinin temperaturdan asılılığı verilir.

Cədvəl 7.7

0,01 M xrom 3-xlorid məhlulunda hidrolizə temperaturun təsiri

Temperatur, °C	0	25	50	75	100
Duzun hidroliz dərəcəsi, %	4,6	9,4	17,0	28,0	40,0

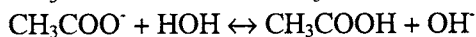
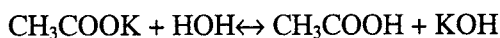
3. Məhlulun qatılığı. Məhlulu durulaşdırdıqda duzun hidroliz dərəcəsi artır. 7.8-ci cədvəldə natrium-karbonat məhlulunun qatılığından asılı olaraq, onun hidroliz dərəcəsinin dəyişməsi göstərilir.

Cədvəl 7.8

Natrium-karbonatın hidrolizinə qatılığın təsiri

Natrium –karbonatın qatılığı, mol/l	0,1	0,01	0,0001
Hidroliz dərəcəsi	4,8	11,6	34,0

Duzun hidrolizi dönmə proses olduğundan onun tarazlıq halına kütlələrin təsiri qanunu tətbiq edilir:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$K[\text{H}_2\text{O}]$ hasilini K_h ilə əvəz etsək, yaza bilərik:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Burada K_h – hidroliz sabiti adlanır. Bu, məhlulda hidrolizə uğramış duzun tarazlıq halını xarakterizə edir. Hidroliz sabiti ilə hidroliz dərəcəsi arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$K_h = \frac{C\alpha_h^2}{1 - \alpha_h}$$

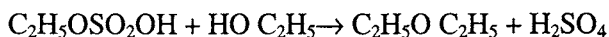
Duzların əksəriyyəti üçün α_h -in qiyməti kiçik ($\alpha_h \leq 0,01$) olduğundan $1 - \alpha_h = 1$ qəbul etmək olar:

$$K_h = C\alpha_h^2 \quad \alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

Tənlikdən aydındır ki, məhlul durulaşdırıldıqca hidroliz dərəcəsi artır.

Hidroliz reaksiyalarının təcrübi əhəmiyyəti böyükdür. Bura efir, yağ, karbohidrat, zülalların, eləcə də karbid, halogenidlərin və s. hidrolizi aiddir. Sənayedə hidroliz prosesindən istifadə edərək ağacdan, çiyid və günəbaxan qabığından metil və etil spirti, zülal mayası, qlükoza, furfural, skipidar və s. qiymətli məhsullar istehsal olunur. Nişastanın şəkərləşdirilməsi və sabun istehsalının əsasını hidroliz reaksiyaları təşkil edir. Canlı orqanizmdə müxtəlif üzvi birləşmələrin, o cümlədən, polisaxaridlərin və zülalların mənimsənilməsi onların hidrolizi nəticəsində mümkün olur.

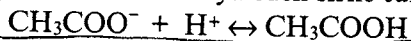
Hidroliz solvolizin xüsusi halıdır. Odur ki, həlledicinin növündən asılı olaraq fərdi terminlərdən istifadə olunur. Məsələn, hidroliz-suda solvoliz, ammonoliz – ammoniyakda solvoliz, alkoholiz – spirtə solvoliz adlanır. Etil-sulfatın məhlulunda solvoliz alkoholiz prosesidir.



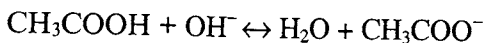
7.16. Bufer məhlullar

Bir sıra laboratoriya təcrübələrində və texnoloji proseslərdə mühitin pH-nı sabit saxlamaq lazım gəlir. Bu məqsədlə bufer məhlullardan (bufer qarışıqlardan) istifadə olunur. Bufer qarışıqlar elə məhlullara deyilir ki, onları durulaşdırdıqda və ya qatılaşdırdıqda, eləcə də üzərinə turşu və ya qələvi əlavə etdikdə hidrogen ionlarının qatılığı dəyişməsin. Bufer məhlul olaraq, adətən, zəif əsasla onun qüvvətli turşu ilə əmələ gətirdiyi duzun qarışığı (məsələn, ammonium bufer məhlulu $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) və ya zəif turşu ilə onun qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi duzun qarışığı (məsələn, asetat bufer məhlulu $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) götürülür.)

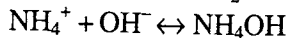
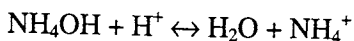
Bufer məhlullarda pH-nı sabit saxlanılması qüvvətli və zəif elektrolitlərin dissosiasiya nəzəriyyəsi ilə izah edilir. Tutaq ki, asetat bufer məhluluna qüvvətli turşu əlavə edilmişdir. Bu halda turşunun hidrogen ionları natrium-asetatın dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn anionlarla birləşərək az dissosiasiya edən sirkə turşusunu əmələ gətirir:



Həmin məhlula qələvi əlavə etdikdə, hidroksid ionları məhluldakı turşunun hidrogen ionları ilə birləşir və nəticədə az dissosiasiya edən su əmələ gəlir:



Ammonium bufer məhluluna turşu və ya qələvi əlavə etdikdə eyni proses gedir: turşu əlavə etdikdə hidrogen ionları zəif əsasla reaksiyaya daxil olur, qələvi əlavə etdikdə isə hidroksid ionları məhluldakı ammonium-xloridin dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn ammonium ionları ilə birləşir:



Beləliklə, bufer məhlula turşu əlavə edildikdə hidrogen ionları, qələvi əlavə edildikdə isə hidroksid ionları məhlulun komponentlərindən biri ilə az dissosiasiya edən maddə əmələ gətirir və bununla da məhlulun pH-nı sabit qalır.

0,1N ammonium - hidroksid və ammonium - xlorid məhlullarının qarışığından ibarət olan bufer məhlulun pH-nı hesablayaq. Bu məqsədlə zəif əsasın dissosiasiya sabiti ifadəsindən istifadə edək:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Ammonium-xlorid qüvvətli elektrolit olduğundan, onun tam dissosiasiyası nəticəsində məhlulda əmələ gələn NH_4^+ ionları ammonium-hidroksidin dissosiasiyasının qarşısını alır. Ona görə də ammonium-hidroksidin ionlarına ayrılmamış qatılığını onun ilkin qatılığına bərabər qəbul etmək olar:

$$[NH_4OH] = C_{\text{sas}}$$

Məhlulda olan NH_4^+ ionlarının qatılığı isə duzun molyar qatılığına bərabər olar: $[NH_4^+] = C_{\text{duz}}$. Alınan qiymətləri ammonium-hidroksidin dissosiasiya sabitinin ifadəsində yazaq:

$$K_{\text{sas}} = \frac{C_{\text{duz}}[OH^-]}{C_{\text{sas}}} \quad \text{və ya} \quad [OH^-] = K_{\text{sas}} \cdot \frac{C_{\text{sas}}}{C_{\text{duz}}}$$

Tənlikdə məhulların qatılığını və dissosiasiya sabitinin qiymətini ($K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$) yerinə yazaq:

$$[OH^-] = \frac{0,1}{0,1} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Məhlulu turşulaşdırdıqda $[OH^-]$ -in qiyməti dəyişmir:

$$[OH^-] = \frac{0,001}{0,001} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Bufer məhlulun su ilə durulaşdırılması və ya buxarlandırmaqla onun qatılığının artırılması pH-in qiymətinə ona görə təsir göstərmir ki, komponentlərin qatılığının nisbəti dəyişmir. Məsələn, nəzərdən keçirdiyimiz misalda ammonium bufer məhlulunun durulaşdırılması hidroksid ionlarının qatılığını azaldırsa, onun azalması ammonium-hidroksidin dissosiasiya dərəcəsinin artması ilə ödənilir. Təcrübə göstərir ki, məhlulun 100 dəfə durulaşdırılması pH-in qiymətini 0,1 qədər dəyişdirir.

$$[OH^-] = K_{\text{sas}} \cdot \frac{C_{\text{sas}}}{C_{\text{duz}}} \quad \text{ifadəsini loqarifmləyək:}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = \lg K_{\text{əsas}} + \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

Bərabərliyin hər iki tərəfini -1 -ə vuraq və pOH əvəzinə $14-\text{pH}$ yazaq:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_{\text{əsas}} - \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg K_{\text{əsas}} - \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

$$14-\text{pH} = -\lg K_{\text{əsas}} - \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg K_{\text{əsas}} + \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{əsas}} + \lg \frac{C_{\text{əsas}}}{C_{\text{duz}}}$$

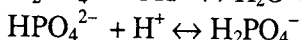
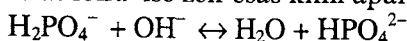
Burada $\text{p}K_{\text{əsas}} = -\lg K_{\text{əsas}}$ əsasın qüvvətliklik ölçüsüdür.

Sonuncu ifadəyə əsasən ammonium buferinin pH -ı hesablanır. Eyni mühakimə ilə asetat buferinin pH -nı hesablamaq üçün aşağıdakı düsturu çıxarmaq olar:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{turşu}} - \lg \frac{C_{\text{turşu}}}{C_{\text{duz}}}$$

Tənliklərdən aydındır ki, bufer məhlulda hidroksid (və ya hidrogen) ionlarının qatılığı əsasın (və ya turşunun) qatılığı ilə düz, duzun qatılığı ilə tərs mütənəsidir. Məhlulun pOH -ı (və ya pH -ı) isə məhluldakı zəif əsasla (və ya turşu ilə) duzun nisbətindən asılı olaraq dəyişir. Odur ki, bufer məhlulları hazırlamaq üçün əsasla duzun (və ya turşu ilə duzun) müəyyən miqdarda nisbəti götürülür.

Bufer məhlul kimi müxtəlif çoxəsaslı turşuların duzlarının qarışığından da istifadə olunur. Məsələn, fosfat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) və karbonat ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) bufer sistemlərini göstərmək olar. Fosfat buferi məhlulunda dihidrofosfat ionu özünü zəif turşu, hidrofosfat ionu isə zəif əsas kimi aparır.



Beləliklə, natrium-dihidrofosfata zəif turşu, natrium-hidrofosfata isə onun duzu kimi baxılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, bufer məhlula turşu və ya qələvi əlavə edildikdə müəyyən sərhəd gözlənilməlidir. Bu o deməkdir ki, bufer məhlullarının mühitin pH-nı sabit saxlamaq qabiliyyəti hədudsuz deyil. Başqa sözlə, hər bir bufer məhlulun tutum imkanı vardır. Bundan artıq əlavə edilən turşu və ya qələvi məhlulun pH-nı dəyişir və məhlul bufer qabiliyyətini itirir. Təcrübi olaraq pH-in ± 1 ətrafında dəyişməsinə yol verilir.

Bir litr məhlulun pH-nın bir vahid dəyişməsi üçün turşu və ya qələvinin sərf olunan mol-ekvivalentlərinin sayına (N) məhlulun bufer tutumu (B) deyilir və aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$B = \frac{N}{pH_1 - pH_0}$$

burada: pH_0 – pe-haşın ilkin qiyməti, pH_1 isə onun turşu və ya qələvi əlavə edildikdən sonrakı qiymətidir.

Komponentlərin (turşu və onun duzunun, yaxud əsas və onun duzunun) qatılığı nə qədər çox olsa, məhlulun bufer tutumu da o qədər

artıq olar. Yuxarıda göstərilən $pH = pK_{\text{turşu}} - \lg \frac{C_{\text{turşu}}}{C_{\text{duz}}}$ tənliyindən

aydındır ki, komponentlərin qatılığı eyni olan bufer məhlulun tutumu daha böyükdür:

$$\lg \frac{C_{\text{turşu}}}{C_{\text{duz}}} = 0 \quad \text{və} \quad pH = pK_{\text{turşu}}$$

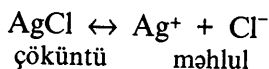
Bu halda pH-in ± 1 qədər dəyişməsi turşu və ya duzun qatılığının yalnız 10 dəfə dəyişməsi nəticəsində baş verə bilər. Məhlulun durulaşdırılması pH-in qiymətini nəzərə cəpacaq dərəcədə dəyişmədiyi halda onun bufer tutumuna böyük təsir göstərir. Komponentlərdən birinin təxminən 90%-i sərf edildikdə, məhlul bufer təsirini itirir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bitki və canlıların həyat fəaliyyətində pH-in rolu böyükdür. Qanda və orqanizmin müxtəlif üzvlərində olan mayedə hidrogen və hidroksid ionlarının yalnız müəyyən nisbətində orqanizmin inkişaf prosesi normal gedir. Qanın pH-nın hətta 0,4-dən çox dəyişməsi həyat üçün təhlükəlidir. Qida məhsullarının tərkibindən asılı olaraq orqanizm tərəfindən qəbul edilən hidrogen ionlarının

nisbəti də müxtəlif olur. Bununla belə, orqanizmdə olan bir çox tənzimləyici məhlulların köməyi ilə pH-in qiyməti lazımi səviyyədə saxlanılır. Bunlar bufer məhlullardır. Məsələn, qanda olan bufer sistemin 8-9%-ni karbonat bufer məhlulu təşkil edir. Qana daxil olan turşu karbonatların hesabına neytrallaşır. Bu zaman əmələ gələn normal duzlar böyrəklər vasitəsilə, karbon qazı isə tənəffüslə xaric olunur. Orqanizmdə maddələr mübadiləsi pozulduqda qanın bufer sistemi pH-in normal qiymətini təmin edə bilmir.

7.17. Həllolma hasili

Bütün maddələr cüzi də olsa, suda həll olur. Belə maddələrin doymuş məhlulları çox duru olduğundan məhlulda onlar yalnız ion halında olur. Müəyyən vaxtdan sonra çöküntü ilə onun ionları arasında mütəhərrik tarazlıq yaranır və bu halda vahid zaman ərzində çöküntüdən məhlula nə qədər ion keçirsə, o qədər ion məhluldan çöküntüyə qaydır. Məsələn, gümüş-xlorid çöküntüsü və onun doymuş məhlulundan ibarət sistemdə bərk fazanı təşkil edən AgCl ilə həllolma nəticəsində məhlulla keçmiş Ag^+ və Cl^- ionları arasında dinamik tarazlıq yaranır:



Kütlələrin təsiri qanununa əsasən tənliyin dissosiasiya sabiti belə ifadə olunur:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad \text{və ya} \quad K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Çöküntü və doymuş məhluldan ibarət dönmən sistemdə çöküntünün qatılığı müəyyən temperaturda sabit olduğundan $K[\text{AgCl}]$ hasili də sabit kəmiyyətdir. Beləliklə, çətin həll olan çöküntülərin doymuş məhullarında ionların molyar qatılıqlarının hasili sabit kəmiyyət olub, *həllolma hasili* adlanır və hh işarə olunur.

$$hh_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Çətin həll olan maddə ümumi şəkildə $A_mB_n \leftrightarrow m\text{A}^{n+} + n\text{B}^{m-}$ tənliyi üzrə dissosiasiya edirsə, həllolma hasili belə ifadə olunur:

$$hh_{A_mB_n} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$$

Tənliyi kalsium-fosfat misalında göstərək:

$$hh_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

Bir sıra çətin həll olan maddələrin həllolma hasili 7.9-cu cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7.9

Bəzi maddələrin 25°C-də həllolma hasili

Maddə	hh	Maddə	hh	Maddə	hh
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	CaSO ₄	$6,3 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	BaC ₂ O ₄	$1,2 \cdot 10^{-7}$	PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-9}$	Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$
PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Ag ₂ C _r O ₄	$9,0 \cdot 10^{-12}$	BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$
PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$	BaC _r O ₄	$2,4 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbC _r O ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CuS	$8,5 \cdot 10^{-45}$	Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	SrCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Həllolma hasili məlum olduqda duzun həllolma qabiliyyətini və onun məhluldakı ionlarının qatılığını hesablamaq olar. Məsələn, AgCNS ↔ Ag⁺ + CNS⁻ sistemi üçün

$$[Ag^+] = [CNS^-] \text{ və } hh_{AgCNS} = [Ag^+][CNS^-] = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

Buradan $[Ag^+] = [CNS^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ və

$$[AgCNS] = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

Həllolma hasilinə əsasən çöküntünün əmələ gəlməsini və ya həll olmasını müəyyən etmək mümkündür. Belə ki, məhlulda ionlarının qatılıqları hasili həllolma hasilindən çox olduqda maddə çöküntüyə keçir. Əksinə, məhlulda ionların qatılıqları hasili həllolma hasilindən az alındıqda çöküntü həll olmağa başlayır. Hər iki halda proses məhlul doymuş hala keçincəyə qədər davam edir. Məsələn, kalsium-sulfatın millimolyar məhlulunda duz ona görə çökmür ki,

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0,001 \cdot 10^{-6} < hh_{CaSO_4} = 6,31 \cdot 10^{-6}$$

Deməli, verilmiş qatılıqda məhlul doymamışdır. Odur ki, duzun məhlul əlavə edilən sonrakı miqdarı həll olacaqdır. Əgər

$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$ olarsa, məhlul ifrat doymuş olduğundan duzun artıq miqdarı çökəcək.

Həllolma hasili sabit kəmiyyət olduğu üçün çöküntü-məhlul sisteminə eyniadlı ion daxil edilməsi tarazlığı çöküntünün əmələ gəlməsi istiqamətində dəyişir. Məsələn, barium-sulfatın doymuş məhluluna barium-xlorid əlavə edildikdə $BaSO_4$ çökür. Bu qanunauyğunluqdan o zaman istifadə olunur ki, məhluldan az həll olan maddəni mümkün qədər tam ayırmaq tələb olunsun.

7.18. Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyyələr

Turşular haqqında ilk təsəvvür R.Boylun onları ilk dəfə sistemləşdirdiyi vaxtdan əvvəl də mövcud idi. O dövrdən 350 il keçməsinə baxmayaraq hələ də turşu anlayışını müəyyən edən konkret ifadə yoxdur. Termokimyayın banisi rus alimi H.Hess 1849-cu ildə bu haqda göstərmişdir: «Turşu, əsas və duz sözlərini dəqiq müəyyən etmək üçün heç bir əsas yoxdur. Elmdə bu anlayışlar getdikcə öz mahiyyətini itirir». O dövrdən bir əsrdən çox keçməsinə baxmayaraq Hessin bu fikri indi də öz əhəmiyyətini itirməmişdir. Beləliklə, turşu və əsaslar haqqında aparılan tədqiqatlar əsrlər boyu kimyaçıların qarşısında duran mühüm vəzifələrdən biri olmuşdur.

Turşular haqqında ilk təsəvvür təcrübəyə əsaslanmışdır. Belə ki, hələ qədim zamanlarda müəyyən edilmişdir ki, bəzi mayelərə, xüsusilə sirkəyə, bir sıra oksidləri məsələn, kalsium-oksidi əlavə etdikdə məhlul qaynayır; onların durulaşdırılmış məhlullarının dadı turş olur. Sonuncu xassələrinə görə belə maddələrə turşu adı verilmişdir (latınca acetum-sirkə deməkdir). XIX srin axırlarında turşuların bəzi xassələri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, onlar yaxşı həlledici olmaqla yanaşı bitki yağlarına da təsir göstərir. Sonralar turşulara xassə etibarilə əks olan başqa qrup birləşmərin də mövcud olduğu müəyyən edilmişdir. Əvvəllər belə maddələr bitki külündən alınırdı. Məhz bu səbəbə görə onlara qələvi (ərəbcə alkali – bitki külü deməkdir) adı verilmişdir. Qələvilər də turşular kimi bir sıra spesifik xassələrinə görə təyin edilirdi. Onlar kükürdü və yağları həll edir, qırmızı lakmusu göy rəngə boyayır və turşuların təsirindən neytrallaşır.

Fransız alimi A.Lavuazye 1778-ci ildə turşular haqqında oksigen nəzəriyyəsini irəli sürmüşdür. O, müşahidə etmişdir ki, bir çox turşular oksigenlə qeyri-metalların (fosfor, kükürd və s.) birləşməsindən əmələ

gəlir. Buna görə də o, belə nəticəyə gəlir ki, turşuları xarakterizə edən bütün xassələr onların tərkibində olan oksigenin varlığı ilə əlaqədardır. Beləliklə, Lavuazyenin fikrincə, bütün turşular oksigendən və turşu radikalından ibarətdir.

turşu = oksigen + radikal

Turşuların oksigen nəzəriyyəsi XIX əsrin əvvəllərində İsveçrə alimi İ.Berselius tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Onun fikrincə, oksigenin metal və ya qeyri-metalla birləşməsindən asılı olmayaraq nəticədə oksid əmələ gəlir. Metallar və qeyri-metallar elektrokimyəvi cəhətdən bir-birinə əks olduqları üçün onların oksidləri uyğun olaraq əsasi və turşu xassəsi daşıyır.

Sonralar tərkibində oksigen olmayan turşuların alınması və öyrənilməsi ilə əlaqədar olaraq A.Lavuazyenin oksigen nəzəriyyəsi İ.Libixin hidrogen nəzəriyyəsi ilə əvəz olundu. Bu nəzəriyyəyə görə turşuların tərkibində metalla əvəz olunaraq duz əmələ gətirən hidrogen atomları olmalıdır.

Turşu və əsasların təbiəti haqqında daha düzgün fikir 1887-ci ildə S.Arrenius tərəfindən elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi şəklində irəli sürüldü. Bu nəzəriyyəyə əsasən turşular məhlulda hidrogen ionu, əsaslar isə hidroksid ionu əmələ gətirən birləşmələrdir. Neytrallaşma reaksiyalarının mahiyyəti həmin ionların birləşərək su molekulunu əmələ gətirməsindən ibarətdir. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi aşağıda göstərilən çatışmazlıqlara görə turşu və əsasların təbiətini müasir səviyyəyə uyğun izah edə bilmədi:

1. Turşu və əsaslar ionlara ayrılmaqda belə, qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Məsələn, hidrogen-xloridi üzvi həlledicilərdə həll etdikdə hidrogen ionunun əmələ gəlməməsinə baxmayaraq, o metallarla qarşılıqlı təsirdə olduqda hidrogen ayrılır. Bununla yanaşı hidrogen-xlorid bərk qələvilərlə də reaksiyaya daxil olur. Nəhayət, hidrogen-xloridin benzolda məhluluna indikator əlavə etdikdə, məhlul turşu xassəsi göstərir.

2. Bir çox hallarda mühitdə H^+ və OH^- olmadıqda da neytrallaşma reaksiyaları baş verir. Buna misal olaraq, ammonyakla turşular arasında gedən reaksiyaları göstərmək olar.

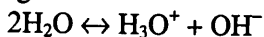
3. Bir sıra maddələr müxtəlif həlledicilərdə özlərini əsas, yaxud turşu kimi aparır. Məsələn, karbamidin $CO(NH_2)_2$ suda məhlulu neytral olduğu halda, qarışqa turşusunda əsasi xassə, ammonyakda isə turşu xassəsi göstərir.

4. Tərkibində hidrogen atomu olmayan bəzi maddələr müxtəlif həlledicilərdə əsaslarla duz əmələ gətirir. Belə ki, alüminium-xlorid efir məhlulunda piridinlə reaksiyaya girir və özünü turşu kimi aparır.

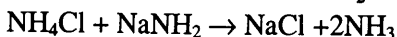
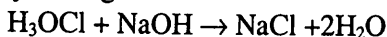
5. Məhlulda solvatlaşmamış (hidratlaşmamış) hidrogen ionu yoxdur.

Deyilənləri nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, Arreniusun nəzəriyyəsi yalnız elektrolitlərin suda məhluluna tətbiq edilə bilər. Odur ki, həlledici su olmayan mühitdə gedən reaksiyaların öyrənilməsi turşu və əsaslar haqqında daha dəqiq nəzəriyyələrin işlənilib hazırlanmasına böyük ehtiyac doğururdu. Hazırda turşu və əsaslar haqqında üç nəzəriyyə mövcuddur: solvosistem, proton və elektron nəzəriyyələri.

Solvosistem nəzəriyyəsi. 1896-1905-ci illərdə Amerika alimləri Kedi və Franklin müxtəlif maddələrin maye ammonyak mühitində reaksiyalarını öyrənmişlər. Onların bu sahədə apardıqları tədqiqatlar sonralar A.N.Saxanov, V.A.Plotnikov, N.A.İzmaylov, M.İ.Usanoviç və başqa rus alimləri tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bir çox qeyri-üzvi maddələr maye ammonyakda həll olur. Alınan məhlulların elektrik keçirməsi maye ammonyakın az da olsa dissosiasiya etməsini sübut edir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, su mühitində aparılan reaksiyalar ilə maye ammonyak mühitində aparılan bir sıra reaksiyalar arasında oxşarlıq vardır. Bu məqsədlə su və maye ammonyakın dissosiasiyasını müqayisə edək. Məlumdur ki, birinci halda hidroksonium və hidroksid ionları, ikinci halda isə ammonium və amid ionları əmələ gəlir:

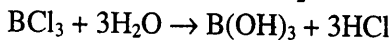
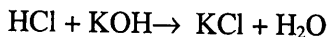
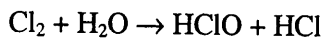


Adi neytrallaşma reaksiyaları da su mühitində və maye ammonyakda eyni qayda ilə gedir:

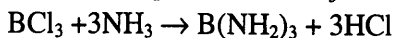
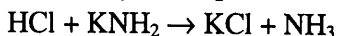
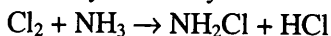


Göstərilən oxşarlığa aşağıdakı reaksiyaları da daxil etmək olar:

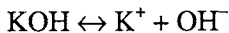
Su mühitində:



Maye ammonyakda:

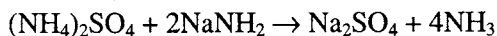
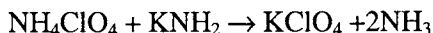


Qələvi və qələvi-torpaq metalları maye ammoniyakda həll etdikdə əmələ gələn amidlər elektriki qələvilərin suda məhlulları kimi yaxşı keçirir. Bu isə amidlərin maye ammoniyakda dissosiasiyası ilə əlaqədardır:

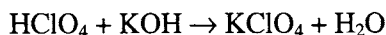


Amidlərin ammoniyakda məhlulu fenolftaleini moruğu rəngə boyayır və turşularla neytrallaşır. Yuxarıda göstərilən misallara əsaslanaraq, demək olar ki, H_2O və NH_3 ekvivalent molekullar, OH^- və NH_2^- ionları isə ekvivalent qruplardır. Beləliklə, NH_2^- ionu OH^- ionunun analoqudur. Başqa sözlə desək, qələvilərin suda məhlulları kimi, amidlər də maye ammoniyakda özlərini əsas kimi aparır.

Franklin müəyyən etmişdir ki, maye ammoniyakda həll olan ammonium duzları metal amidləri ilə reaksiyaya girdikdə özlərini turşu kimi aparır:



Göstərilən reaksiyaları neytrallaşdırma reaksiyası ilə müqayisə etmək olar:

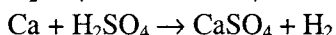
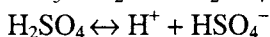
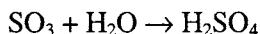


Turşularda olduğu kimi fəal metallar maye ammoniyakda həll edilmiş ammonium duzlarından hidrogen çıxarır:

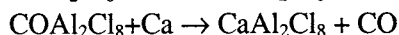
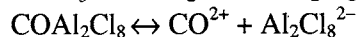
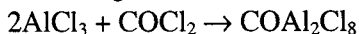


Nəzərdən keçirilən qanunauyğunluqlar əsasında solvosistem (mühiti su olmayan sistem) nəzəriyyəsi irəli sürülmüşdür. Bu nəzəriyyəyə əsasən məhlulda həlledicinin müsbət ionuna uyğun ion əmələ gətirən elektrolitlərə turşu, mənfi ionuna uyğun ion əmələ gətirən elektrolitlərə isə əsas deyilir. Solvosistem nəzəriyyəsinə əsasən həlledicinin molekulunda hidrogen atomu olmaya da bilər. Buna misal olaraq, suda və fosgendə aparılan bəzi reaksiyaları nəzərdən keçirək:

Su mühitində :

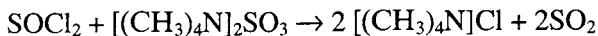


Fosgen mühitində:

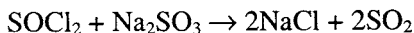


Buna uyğun reaksiyalar maye SO_3 , SeOCl_2 və s. həlledicilərdə də aparılmışdır. Arreniusun nəzəriyyəsində göstəriləni kimi, solvosistemlərdə də neytrallaşma reaksiyalarının məhsulu duzdan və

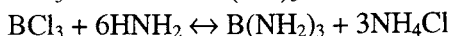
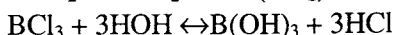
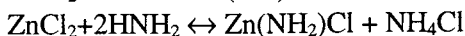
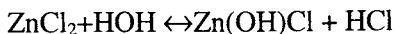
həllədicidən ibarət olmalıdır. Deməli, neytrallaşma reaksiyası yalnız yuxarıda göstərilən ionları əmələ gətirə bilən maddələr arasında mümkündür. Belə maddələr SOCl_2 (turşu) və $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$ (əsas) ola bilər:



yaxud:



Duzların hidrolizinə uyğun olaraq, maye ammoniyakda gedən proses ammonoliz adlanır:



Məlumdur ki, maye ammoniyak suya nisbətən çox az dissosiasiya edir. Odur ki, suda hidrolizə uğrayan bir çox birləşmələr maye ammoniyakda hidroliz etmir. Maye ammoniyakın bu xassəsindən bəzi maddələrin alınmasında istifadə olunur. Məsələn, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratını qızdırmaqla susuzlaşdırdıqda alınan kalium-sulfid müəyyən qədər hidrolizə uğradığı üçün təmiz olmur. Odur ki, təmiz kalium-sulfid almaq üçün maye ammoniyak mühitində kükürdə kaliumla təsir edirlər.

Beləliklə, əgər XIX əsrdə qeyri-üzvi kimya əsasən mühiti su olan məhlulların kimyasını öyrənirdisə, hazırda solvosistem nəzəriyyəsi bir sıra yeni həllədicilərin aşkara çıxarılması ilə əlaqədar olaraq külli miqdarda yeni birləşmələrin alınmasına və öyrənilməsinə imkan yaratdı. Bunula belə, solvosistem nəzəriyyəsi turşularla əsaslar arasında gedən reaksiyaların bütün xüsusiyyətlərini əhatə etmir. Bunu aşağıdakı misallarda aydın göstərmək olar.

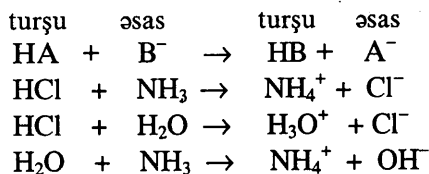
1. Solvosistem nəzəriyyəsi həllədicinin dissosiasiyasına əsasən maddələri turşu və əsaslara ayırır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bir çox hallarda həllədiçi olmadıqda belə neytrallaşma reaksiyası baş verir. Məsələn, ammoniyakla hidrogen-xlorid arasında reaksiya nəinki qaz halında, hətta qeyri-polyar həllədiçi mühitində də gedir. Halbuki, belə həllədicilər ionlarına ayrılır.

2. Solvosistem nəzəriyyəsi turş və əsasi mühitdə indikatorların rəng dəyişikliyinə səbəbini izah edə bilmir.

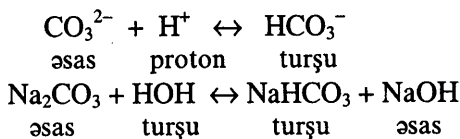
Proton nəzəriyyəsi. 1923-cü ildə Danimarkada Brensted və İngiltərədə Louri bir-birindən asılı olmayaraq proton nəzəriyyəsini irəli sürdülər. Bu nəzəriyyəyə görə turşular özlərindən proton verən, əsaslar isə proton qəbul edən birləşmələrdir:



Aydınır ki, turşular proton verərək əsasa, əsaslar isə proton birləşdirərək turşuya çevrilir:



Aşağıda göstərilən reaksiyalarda karbonat ionu da özünü əsas kimi aparır:



Proton nəzəriyyəsi turşu və əsasları üç növə ayırır (cədvəl 7.10 və 7.11).

Cədvəl 7.10

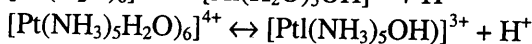
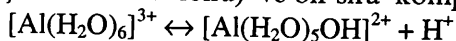
Turşuların növləri

Turşunun növü	Turşular
1. Neytral molekullar (HCl, HNO ₃ və s.)	$\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
2. Anion turşular (HSO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ və s.)	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
3. Kation turşular (NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ və s.)	$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$

Əsasların növləri

Əsasların növü	Əsaslar
1. Neytral molekullar (H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ və s.)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
2. Anion əsaslar (OH^- , Cl^- , NO_3^- və s.)	$\text{Cl}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCl}$
3. Kation əsaslar ($\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$ və s.)	$\text{H}_2\text{N-NH}_3^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{N-NH}_4^+$

Kation turşulara hidratlaşmış çoxvalentli metal ionları (məsələn, hidratlaşmış alüminium ionu) və bir sıra kompleks ionlar da daxildir:



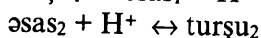
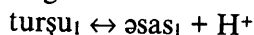
və ya



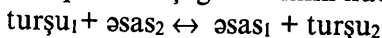
Protonun ayrılması ilə gedən reaksiyalar aşağıdakı sxem üzrə ifadə olunur:



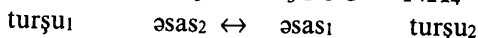
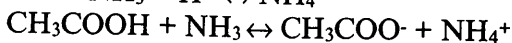
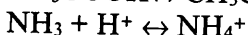
Ayrılan proton sərbəst halda qalmır və əsasla birləşir. Odur ki, məhlulda həmişə iki proses gedir:



Tarazlıq halında hər iki prosesi aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



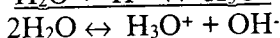
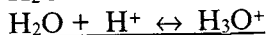
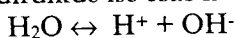
Buna misal olaraq, sirkə turşusunun ammoniyakla neytrallaşması reaksiyasını göstərək:



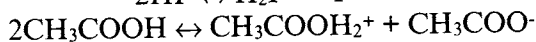
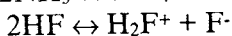
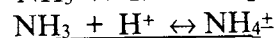
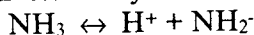
Göstərilən misalda sirkə turşusu proton verdiyi üçün turşu, ammoniyak isə proton qəbul etdiyi üçün əsasdır. Əksinə, prosesdə CH_3COO^- ionları proton qəbul edərək yenidən sirkə turşusuna çevrilə bilər. Odur ki, həmin ionlar əsas rolunu oynayır. Eyni zamanda ammonium ionları proton verdiyindən özünü turşu kimi aparır. Beləliklə, hər bir turşu və əsas cütündən yeni turşu və yeni əsas əmələ

gəlir. Bu halda zəif turşuya (CH_3COOH) qüvvətli əsas (CH_3COO^-) və qüvvətli əsasa (NH_3) zəif turşu (NH_4^+) uyğun gəlir.

Proton nəzəriyyəsi neytrallaşma reaksiyalarına turşudan protonun əsasa keçməsi kimi baxır. Bu nəzəriyyəyə görə həlledicinin mühüm xassəsi onun dissosiasiya edərək proton ayırmasıdır. Əmələ gələn protonun ölçüsü kiçik olduğundan həlledicinin molekulunun elektron təbəqəsinə daxil olur. Odur ki, su molekulu proton verdikdə özünü turşu kimi, proton birləşdirdikdə isə əsas kimi aparır:



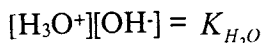
Eyni qayda ilə həlledicilərdən maye ammoniyak, hidrogen-flüorid, sirkə və sulfat turşularının dissosiasiya tənliliklərini də göstərmək olar:



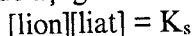
Özlərini turşu və əsas kimi aparan birləşmələrə amfiprotion maddələr deyilir.

Həlledicilərin dissosiasiyası ilə əlaqədar olaraq onların molekullarına protonun daxil olması nəticəsində hidroksonium və ammonium tipli ionlar əmələ gəlir. Bunlara lionium ionlar deyilir. H_2F^+ , $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, H_3SO_4^+ , H_3S^+ , NH_4^+ lionium ionlardır. İon mənfəi yüklü olduqda isə liat ion adlanır.

Həlledicilərinin dissosiasiyasını miqdarı cəhətdən xarakterizə edən kəmiyyət *avtoprotoliz sabiti* adlanır. Buna avtoprotolizinin ion hasilini də deyilir. Məlumdur ki, suyun hidrogen və hidrokسيد ionlarının qatılıqları hasilini sabit kəmiyyətdir. Suda hidrogen ionunun H_3O^+ şəklində olduğunu nəzərə alaraq suyun ion hasilini belə göstərmək olar:



Tənlilik ümumi şəkildə aşağıdakı sxem üzrə ifadə olunur:



K_s - həlledicinin avtoprotoliz sabitidir. Bu sabitin qiymətini məhlulun elektrik keçirməsini ölçməklə təyin etmək olar.

Avtoprotoliz sabitinin qiyməti hidrogen göstəricisi kimi əks işarə ilə götürülmüş onluq loqarifm vasitəsilə göstərilir və pK_s ilə işarə olunur.

7.12-ci cədvəldə bəzi həlledicilər üçün pK_s -in qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 7.12

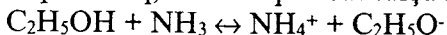
Bəzi həlledicilərin 25°C-də avtoprotoliz sabiti

Maddə	pK_s	Maddə	pK_s
H ₂ O	14,0	CH ₃ OH	16,7
NH ₃ (maye)	22,0	C ₂ H ₅ OH	19,1
HCOOH	6,2	HF	11,7
H ₂ SO ₄	3,0	CH ₃ CN	19,5

Həlledicilərin mühüm xassələrindən biri də onların protona hərisliyidir. Bu hərislik həlledicinin molekulları ilə protonun solvatlaşması nəticəsində ayrılan enerji miqdarı ilə xarakterizə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, maye ammoniakın protona hərisliyi digər həlledicilərə nisbətən üstündür. Odur ki, proton verə bilən hər bir maddə maye ammoniakla qarşılıqlı təsirdə olur. Məsələn, maye ammoniakda həll olan su özünü qüvvətli turşu kimi apardığından onu qələvilərlə titrləmək mümkündür:

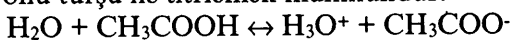


Maye ammoniakda HCN, HF, H₂S, CH₃COOH və s. kimi zəif turşular özlərini qüvvətli turşu kimi aparır. Beləliklə, maye ammoniakda turşuların qüvvəsi bərabərləşir. Suyun protona hərisliyi maye ammoniyakla nisbətən az olduğundan maddələrin turşu xassəsi ammoniyakda daha qüvvətlidir. Buna baxmayaraq su mühitində də bir sıra turşuların qüvvəsi arasındakı fərq demək olar ki, müşahidə edilmir. Məsələn, HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ və başqalarının suda məhlulları eyni dərəcədə qüvvətli turşulardır. Turşu və ya əsasların qüvvəsi arasındakı fərqi bir-birinə uyğunlaşdıran (bərabərləşdirən) həlledicilərə nivelirləşdirici həlledici deyilir. Ammoniyak, aminlər, hidrazin və s. nivelirləşdirici həlledicilər sırasına daxildir. Spirtlərin maye ammoniyakda hazırlanmış məhlulları, onların sudakı məhlullarından fərqli olaraq, özlərini qüvvətli turşu kimi aparır:

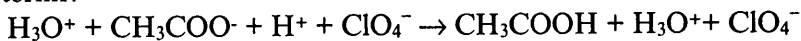


Susuz sirkə turşusunun protona hərisliyi az olduğu üçün onda protonun solvatlaşması çox zəif olur. Odur ki, susuz sirkə turşusunda

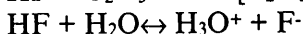
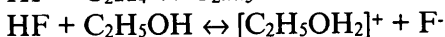
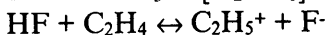
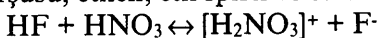
HCl, HBr, HClO₄ kimi qüvvətli turşuların məhlullarının turşuluq qüvvəsi azalır. Lakin su mühitində HNO₃ və HClO₄ turşularının eyni dərəcədə qüvvətli olmalarına baxmayaraq, susuz sirkə turşusunda nitrat turşusu perxlorat turşusuna nisbətən təqribən 4000 dəfə qüvvətlidir. Beləliklə, susuz sirkə turşusu mühitində bəzi turşuların qüvvəsi arasındakı fərq kəskin surətdə nəzərə çarpır. Turşu və ya əsasların qüvvətliliyini özündə fərqləndirən həlledicilərə differensiallaşdırıcı (fərqləndirici) həlledici deyilir. Etil spirti, aseton və başqa üzvi maddələr turşular üçün differensiallaşdırıcı həlledicilərdir. Həlledicilərin bu xassəsindən istifadə edərək, suda özünü eyni xassəli aparan maddələri analiz etmək və bir-birindən fərqləndirmək mümkündür. Susuz sirkə turşusunda bütün əsaslar eyni dərəcədə qüvvətli olur. Su özünü susuz sirkə turşusunda qüvvətli əsas kimi apardığı üçün onu turşu ilə titrləmək mümkündür.



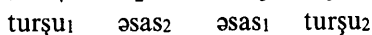
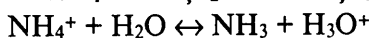
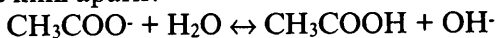
Perxlorat turşusu ilə titrləmə reaksiyasının tənliyi aşağıda göstərilir:



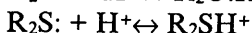
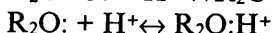
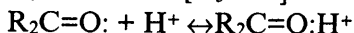
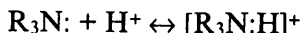
Beləliklə, susuz sirkə turşusu turşular üçün differensi-allaşdırıcı həlledici olduğu halda, əsaslar üçün nivelirləşdirici həlledicidir. Susuz sulfat və flüorid turşuları kimi həlledicilərin protona hərisliyi daha kiçikdir. Onların molekulları başqa maddələrdən proton qopara bilmir. Belə həlledicilərdə turşu mövcud olmur. Əksinə, hidrogeni olan bütün maddələr özlərini əsas kimi aparır. Məsələn, maye hidrogen-flüoriddə nitrat turşusu, etilen, etil spirti və su əsasi xassə göstərir:



Proton nəzəriyyəsinə görə, hidroliz prosesinə protonun turşudan əsaslara keçməsi kimi baxılır. Məsələn, asetat ionu proton qəbul etdiyi üçün su ilə reaksiyada özünü əsas kimi, ammonium ionu isə proton verdiyindən turşu kimi aparır:



Proton nəzəriyyəsi aminlər, efirlər, keton və tioefirlərin də əsasi xassəli olduğunu yaxşı izah edir. Belə maddələr donor-akseptor rabitəsi hesabına özlərinə proton birləşdirərək onium-kation əmələ gətirir:

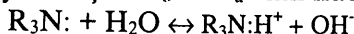


Proton nəzəriyyəsinə görə həlledicilər dörd qrupa ayrılır:

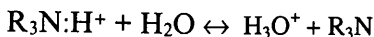
1. Protogen həlledicilər – bunlara susuz turşular daxildir.
2. Protofil həlledicilər- protonu asan birləşdirənlər (ammonyak, hidrazin və s.)
3. Amfiproton həlledicilər – protonu birləşdirən, həm də ayıranlar (su, spirt və s.)
4. Aproton həlledicilər - protonu verməyən və birləşdirməyənlər (benzol, xlorbenzol və s.)

Məlumdur ki, turşuların qüvvətliliyi onların dissosiasiya sabiti ilə də xarakterizə olunur. Adətən, dissosiasiya sabitinə (K_a) qiymətindən deyil, onun əks işarə ilə götürülmüş loqarimindən istifadə olunur və pK_a ilə işarə edilir: $pK_a = -\lg K_a$ (indeksdə göstərilən a- turşu mənasını verən acidum sözündən götürülmüşdür). Əsasların qüvvətliliyi eyni qayda ilə pK_b sabiti ilə xarakterizə olunur: $pK_b = -\lg K_b$ (indeksdə göstərilən b- əsas mənasını verən base sözündən götürülmüşdür).

Aşağıdakı reaksiyalar üçün K_b və K_a -nın ifadələrini yazaq:



$$K_b = \frac{[R_3N:H^+][OH^-]}{[R_3N:]}$$



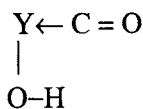
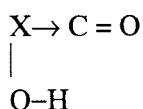
$$K_a = \frac{[H_3O^+][R_3N]}{[R_3N:H^+]}$$

Suda məhlullarda pK_a və pK_b suyun ion hasilinin qiyməti ilə əlaqədardır.

$$pK_a + pK_b = 14$$

Bu asılılıq mühiti su olmayan məhlullara da aiddir.

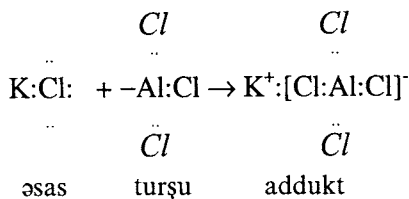
Maddələrin turşu və əsasi xassəsi onların quruluşundan, atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsirindən asılıdır. Molekulda atom və ya atom qruplarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində elektronların yenidən paylanması ilə yaranan effektdə induksiya effekti deyilir və $\pm I$ ilə işarə olunur. $+I$ effektinə malik olan əvəzləyicilər onları əlaqələndirən elektron cütünü hidrogenə doğru itələyir, bu da hidrogenin proton şəklində ayrılmasını çətinləşdirir. $-I$ effektinə malik olan əvəzləyicilər isə əksinə hidrogen ionunun ayrılmasını asanlaşdırır. Deyilənləri karbon turşuları misalında göstərək:



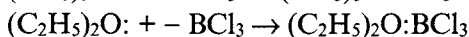
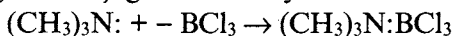
$X = CH_3^-$, $CH_3-CH_2^-$, $(CH_3)_2CH^-$, $(CH_3)_3C^-$

$Y = F^-$, Cl^- , Br^- , I^-

Elektron nəzəriyyəsi. Solvosistem nəzəriyyəsinə əsasən turşunun tərkibində hidrogenin varlığı heç də zəruri deyil. Amerika alimi C.Lyuis bu müddəanı daha da inkişaf etdirərək elektron nəzəriyyəsini irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə, əsaslar özündən elektron cütü verən (donor), turşular isə elektron cütünü qəbul edən (akseptor) maddələrdir. Beləliklə, turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri elektron nəzəriyyəsinə əsasən donor-akseptor nəzəriyyəsinin əmələ gəlməsi prosesindən ibarətdir. Reaksiya nəticəsində əmələ gələn birləşmələrə addukt deyilir. Misal olaraq, kalium-xlorid ilə alüminium-xlorid arasında gedən reaksiyanı nəzərdən keçirək:

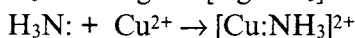
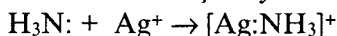


Tənlikdən göründüyü kimi, rabitə xlor atomunun istifadə olunmamış elektron cütü ilə alüminiumun boş orbitalı arasında yaranır. Eyni qayda ilə aşağıdakı reaksiyalar da izah olunur:



əsas turşu addukt

Lyuisə görə bəzi kationlar da turşu sayılır:



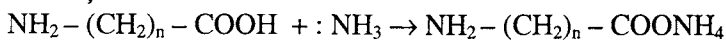
əsas turşu addukt

Elektron nəzəriyyəsinə görə tərkibində iki- və üçqat rabitə olan doymamış karbohidrogenlər əsaslara aiddir. Buna misal olaraq H^+ ionunun etilenə təsirinə baxaq:

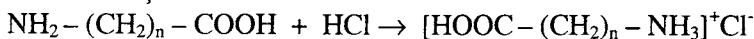


π -kompleks karbkation

Deyilənlərdən aydındır ki, şəraitdən asılı olaraq elektron cütünü istifadəyə verən və ya elektron cütünə malik birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olan maddələr amfoter birləşmələrdir. Məsələn, aminturşular belə birləşmələrdəndir:

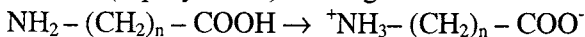


turşu əsas

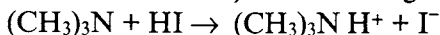


əsas turşu

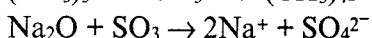
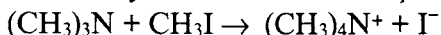
Aminturşularda həm əsasa, həm də turşuya aid qrup olduğu üçün onlar daxili duz (bipolyar ion) əmələ gətirir:



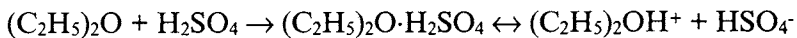
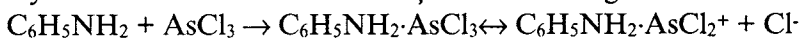
Qeyd etdiyimiz kimi, Brensted nəzəriyyəsinə görə turşunun mühüm əlaməti onun tərkibində mütəhərrik hidrogen ionunun olmasıdır. Lakin tərkibində proton olmayan və özünü turşu kimi aparan maddələr də vardır. Rus alimi M.İ. Usanoviç müşahidə etmişdir ki, bir çox hallarda Brenstedin turşu-əsas tarazlığı özünü doğrultmur:



Göründüyü kimi, reaksiyada turşu iştirak etdiyi üçün onun gedişi eynilə Brenstedin göstərdiyi neytrallaşma reaksiyasına uyğun gəlir. Aşağıda göstərilən reaksiyalarda “Brensted turşusu” iştirak etmir:



Brenstedə görə bu tip reaksiyaların gedişini izah etmək olmur. Deyilən uyğunsuzluqları aradan qaldırmaq üçün M.İ.Usanoviç Brensted və Lyuis nəzəriyyələrini ümumiləşdirən yeni nəzəriyyə irəli sürmüşdür. Usanoviçə görə məhlulun elektrik keçirməsinə səbəb reaksiya nəticəsində duzabənzər birləşmələrin əmələ gəlməsidir:



M.İ.Usanoviç maddənin turşu və ya əsasi xassəsini müəyyənləşdirdikdə birləşmədəki mərkəzi atomun koordinasiya cəhətdən doymuşluğuna xüsusi fikir verir. Onun fikrincə, əgər müsbət ion doymamışdırsa, o özünə anion birləşdirərək turşu xassəsi göstərə bilər. Əksinə mənfi ion doymamışdırsa, o özünə kation birləşdirərək əsasi xassə göstərir. Məsələn, kükürd 4-oksiddə kükürd koordinasiya cəhətdən doymamışdır. Odur ki, o özünə anion (məsələn O^{2-}) birləşdirərək turşu xassəsi göstərir. Turşularla əsaslar arasında baş verən qarşılıqlı təsirin səbəbini Usanoviç ilkin maddənin tərkibinə daxil olan atomun koordinasiya cəhətdən doymamışlığı ilə izah edir. Odur ki, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına o, turşu-əsas reaksiyalarının xüsusi halı kimi baxır.

Usanoviçə görə, kation verən və özünə anion birləşdirən maddələrə turşu, anion verən və özünə kation birləşdirən maddələrə isə əsas deyilir. Beləliklə, Usanoviçin turşu və əsaslar haqqındakı nəzəriyyəsi daha ümumi və müasirdir.

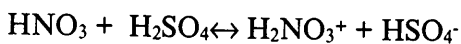
Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyyələrin əhəmiyyəti. Turşu və əsaslar haqqında mövcud olan nəzəriyyələrin mahiyyəti ilə tanış olduqda belə bir sual verilə bilər: turşu və əsaslar məsələsinə müxtəlif cəhətdən yanaşmaq lazımdır? Hər hansı reaksiyanın turşu və əsaslar arasında gedən reaksiyaya aid edilib-edilməməsinin mənası varmı?

Turşu və əsaslar haqqında irəli sürülən nəzəriyyələrin müxtəlifliyinin zəruriliyi ondan irəli gəlir ki, təbiətdə baş verən bütün hadisələr, hətta ən sadəsi belə çoxcəhətli və çoxxüsusiyyətlidir. Qarşıya qoyulan məsələnin həllindən asılı olaraq qarşılıqlı kimyəvi təsirin bu və ya başqa cəhəti də əsas tutulur və öyrənilir. Hər hansı bir maddənin turşu və əsas kimi qarşılıqlı təsirdə ola biləcəyini irəlicədən söyləmək üçün turşu və əsaslar haqqında verilən nəzəriyyələrə dərk etmək lazımdır. Turşu-əsas reaksiyalarının bir sıra spesifik cəhətləri vardır ki, onlar həmin proseslərin geniş tətbiq edilməsinə imkan yaradır. Belə

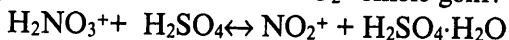
reaksiyalar bir qayda olaraq aşağı temperaturda gedir, əlavə məhsullar əmələ gəlmir, katalizator tələb olunmur və bir çox hallarda təxminən 100%-li çıxımla nəticələnir. Deməli, hər hansı bir nəzəriyyə belə proseslərin müəyyən bir sistemə salınmasına imkan verirsə, həmin nəzəriyyə yararlıdır.

Turşu və əsaslar haqqında müasir nəzəriyyələr Arrheniusun nəzəriyyəsinə nisbətən daha ümumi xarakter daşıyır. Arrheniusun nəzəriyyəsi yalnız bir həlledicidə – suda baş verən proseslərlə məhdudlaşır. Kimya elminin sonrakı inkişafı ilə əlaqədar olaraq müəyyən edilmişdir ki, su bütün reaksiyalar üçün bir həlledici kimi yararlı deyil. Çünki maddələrin əksəriyyəti su mühitində sabit qala bilmir. Son vaxtlar sənayedə və elmi-tədqiqat işlərində mühiti su olmayan həlledicilər geniş tətbiq olunur. Belə həlledicilərdə aparılan proseslərin çoxu turşu-əsas proseslərinə aiddir ki, bunlardan da ən mühümü kimyəvi analizdir. Bu cəhətdən ən geniş tətbiq olunanı titrləmə üsuludur. Mühiti su olmayan həlledicilərdə aparılan titrləmə vasitəsilə başqa üsullarla təyin edilməsi mümkün olmayan qarışıqların tərkibini asan və dəqiq təyin etmək olar. Məsələn, qeyd etdik ki, maye hidrogen-flüoriddə HNO_3 , CH_3COOH , spirtlər, hətta karbohidrogenlər özlərini əsas kimi aparır. Əksinə, maye ammoniyakda su, spirtlər və karbohidrogenlər turşu xassəsi göstərir. Turşu-əsas xassələrinin bu dəyişikliklərindən su olmayan mühidə titrləmə aparmaq üçün istifadə edirlər. Bu məqsədlə həlledicilərin diferensiallaşdırıcı təsirindən də istifadə olunur. Məsələn, HCl , HNO_3 və HClO_4 suda eyni dərəcədə qüvvətli turşulardır. Odur ki, titrləmə üsulu ilə həmin turşuların qarışıqda miqdarını təyin etmək mümkün deyil. Lakin diferensiallaşdırıcı həlledici kimi götürülən susuz sirkə turşusunda onların miqdarını dəqiq təyin etmək mümkün olur.

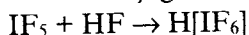
Turşu və əsaslar haqqında müasir nəzəriyyəyə əsaslanaraq üzvi birləşmələr arasında gedən proseslər haqqında fikir yürütmək mümkündür. Buna nitrat və sulfat turşuları qarışığının nitrolaşdırıcı təsirini misal göstərmək olar. Susuz sulfat turşusunda HNO_3 özünü əsas kimi aparır:



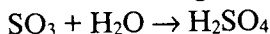
Susuz sulfat turşusu su ayırıcı maddə olduğundan nitroksonium ionundan su ayırır və nitronium ionu NO_2^+ əmələ gəlir:



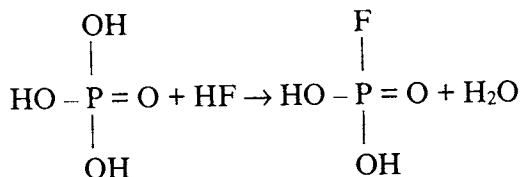
Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyyənin rolu qeyri-üzvi sintezdə böyükdür. Buna misal olaraq, geniş tətbiq olunan flüorlaşma prosesini göstərmək olar. Flüorlaşma prosesi nadir elementlərin texnologiyasında, sintetik materialların və bioloji fəal maddələrin istehsalında tətbiq olunur. Flüor maddələrin əksəriyyətinə dağıdıcı təsir göstərdiyindən, flüorlaşma prosesini aparmaq üçün münasib həlledicinin seçilməsi mühüm məsələdir. Axtarışlar nəticəsində yeni birləşmələr alınmışdır. Məsələn, yod 5-flüoridin susuz hidrogen-flüoriddə həll edilməsi nəticəsində aşağıdakı reaksiya gedir:



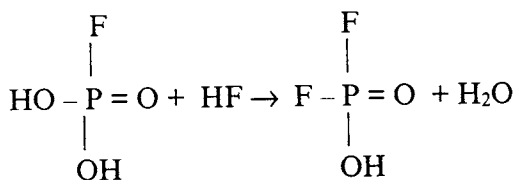
Bu reaksiya anhidridlə su arasında gedən reaksiyanın eynidir:



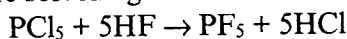
Susuz hidrogen-flüorid mühitində başqa flüorlu turşuları da almaq olar:



Hidrogen-flüoridin sonrakı təsiri nəticəsində diflorfosfat turşusu alınır:



Fosfat turşusunda oksigen atomlarını flüorla tam əvəz etmək mümkündür. Susuz hidrogen-flüoriddə fosfor-pentaxloridi həll etdikdə aşağıdakı tənlik üzrə solvoliz gedir:



Əmələ gələn fosfor-pentaflüorid hidrogen-flüoridlə birləşir və $\text{H}[\text{PF}_6]$ alınır:



Bu qayda ilə alınan $H[PF_6]$ turşusu metafosfat turşusunun analoqudur və müxtəlif duzları vardır.

Qeyd etdik ki, maye ammoniyak mühitində də müxtəlif birləşmələr alınır. Bunlardan bəzilərinin sintezi yalnız maye ammoniyakda mümkün olmuşdur. Məsələn, cıvə-nitridin (Hg_3N_2) yeganə alınma üsulu maye ammoniyak mühitində qələvi metalların amidlərinə cıvə duzu ilə təsir etməkdir. Eyni qayda ilə tallium və bismutun nitridləri (Tl_3N , BiN) alınır.

VIII fəsil. Heterogen dispers sistemlər

8.1. Kolloid məhlullar

Həll olan maddə hissəciklərinin ölçüsü $1 \div 100$ nm arasında dəyişdikdə sistem kolloid məhlullar və ya zollar adlanır. Kolloid məhlullar həqiqi məhlullarla asılqanlar arasında yerləşir.

1861-ci ildə ingilis alimi T.Qrem (kolloid, zol, gel, dializ anlayışlar elmə onun tərəfindən daxil edilmişdir) məhlulda müxtəlif maddələrin bitki və heyvan mənşəli pərdələrdən diffuziyasını öyrənmiş və belə nəticəyə gəlmişdir ki, pərdədən diffuziya edən maddələr kristal quruluşlu, etməyənlər isə amorf halda olur. Bu maddələrə uyğun olaraq kristalloid və kolloid adı verilmişdir.

1869-cu ildə rus botaniki İ.Q.Borşov belə bir ehtimal irəli sürür ki, şəraitdən asılı olaraq eyni maddə kristalloid və ya kolloid halda ola bilər. Sonrakı tədqiqatlar bu fikri təsdiq etdi. Məsələn, suda həll edilmiş sabun özünü kolloid, spirtə isə kristalloid kimi aparır. Deməli, maddələri kolloid və kristalloid qruplarına ayıraraq, onların arasında kəskin sərhəd qoymaq düzgün deyildir.

Kolloid məhlulları xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biri onların disperslik dərəcəsidir. Sistemin disperslik dərəcəsi dedikdə onun xırdalanma dərəcəsi, yaxud kolloid hissəciyin diametrinin tərs qiyməti ilə ölçülən kəmiyyət nəzərdə tutulur:

$$D = \frac{1}{d}$$

burada: D – disperslik dərəcəsi, d isə kolloid hissəciyin diametridir.

Disperslik dərəcəsinə görə, kolloid məhlulları üç qrupa bölürlər: qaba, kolloid və molekulyar disperslikli məhlullar.

Kolloid sistemləri xarakterizə edən başqa bir xüsusiyyət də onların xüsusi səthidir. Dispers fazanın vahid həcminə uyğun gələn fazalararası səthə xüsusi səth deyilir:

$$S_{\text{xüs.}} = \frac{S_{1,2}}{V}$$

Bu ifadə sferik formalı hissəciklər üçün aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$S_{\text{xüs.}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

Tənliklərdə $S_{1,2}$ - 1-ci və 2-ci fazalar arasındakı səth, V - dispers fazanın ümumi həcmi, r - kürəciyin radiusu, d isə onun diametridir.

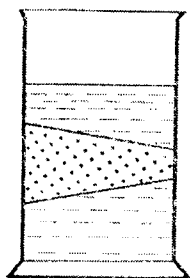
Disperslik dərəcəsi ilə xüsusi səth arasındakı asılılıq aşağıdakı kimi də ifadə olunur:

$$S_{\text{xüs.}} = K \frac{1}{d} = KD$$

burada: K – hissəciyin formasından asılı olan əmsaldır. İfadədən aydın olur ki, xüsusi səth disperslik dərəcəsi ilə düz, hissəciyin diametri ilə tərs mütənəsbdir.

Kolloid məhlulları digər məhlullardan fərqləndirən əsas xüsusiyyətlər bunlardır: kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri, optiki və elektrokinetik xassələri. Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələrinə onların osmos təzyiqinə malik olması (Vant-Hoff qanunu, 1884), diffuziya etməsi (Fik qanunu, 1885), hissəciklərinin Broun hərəkəti (Smoluxovski qanunu, 1906, Eynşteyn qanunu, 1908) və sedimentasiyaya uğraması (hibsometrik qanun, 1914) aiddir.

Kolloid məhlulların optiki xassələri dedikdə, işıq şüasının dispers mühitdə səpələnməsi, udulması və əks olunması zamanı müşahidə



Şəkil 8.1. Tindal
effekti

olunan qanunauyğunluqlar (Reley qanunu, 1871 və Lambert-Ber qanunu, 1760) nəzərdə tutulur.

1857-ci ildə Faradey və 1868-ci ildə Tindal müşahidə etmişlər ki, işıq şüası kolloid məhlulda səpələndikdə müxtəlif işıqlanma dərəcəsinə malik konusvari zolaq əmələ gəlir (şəkil 8.1). Bu hadisə Faradey-Tindal hadisəsi adlanır. Həqiqi məhlullarda bu hadisə müşahidə olunmur.

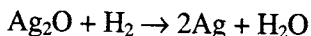
Kolloid məhlulların alınması və xassələri.

Kolloid məhlullar dispersləşdirmə (xırdalanma) və kondensləşdirmə (iriləşmə) üsulları ilə alınır. Dispersləşdirmə üsulu iri hissəciklərin xırdalanmasından, kondensləşdirmə üsulu isə əksinə,

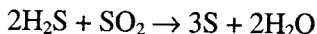
ayrı-ayrı molekul, atom və ya ionların birləşərək iri aqreqatlar əmələ gətirməsindən ibarətdir. Bu üsullardan ən geniş tətbiq olunan dispersləşdirmə üsuludur. Maddəni mexaniki sürətdə kiçik hissəciklərə xırdalamaq üçün kolloid dəyirmanı adlanan qurğulardan istifadə olunur. Dispersləşdirmənin elektrik üsulu (Brediq, 1898) ilə gümüş, qızıl, platin və s. metalların hidrozollarını alırlar. Məsələn, suda gümüş elektrodları arasında elektrik qövsü yaratdıqda əmələ gələn yüksək temperatur hesabına metal buxarlanır. Metalın buxarı suda soyuyaraq gümüşün kolloid məhlulunu əmələ gətirir. Kondensləşdirmə üsulu öz növbəsində fiziki və kimyəvi üsullara ayrılır. Kondensləşdirmənin fiziki üsulları dedikdə, əsasən həlledicinin dəyişdirilməsi və müxtəlif şəraitdə buxarın kondensləşdirilməsi nəzərdə tutulur. Kondensləşdirmənin fiziki üsulu ilə kolloid məhlul almaq üçün əksər hallarda bir həlledicini başqa həlledici ilə əvəz edirlər. Məsələn, müxtəlif qatranlar etil spirtində yaxşı həll olduğu halda, suda praktiki olaraq həll olmur. Qatranın spirtdə məhlulunu damcı-damcı suya əlavə etdikdə kolloid məhlul alınır. Eyni qayda ilə kükürdün suda və natrium-xloridin susuz benzolda kolloid məhlulunu almaq olar.

Kondensləşdirmənin kimyəvi üsulları aşağıdakılardan ibarətdir:

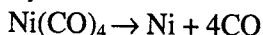
1. Reduksiya üsulu:



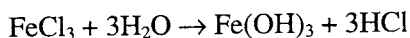
2. Oksidləşdirmə üsulu:



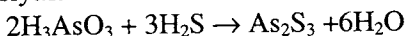
3. Termiki dissosiasiya üsulu:



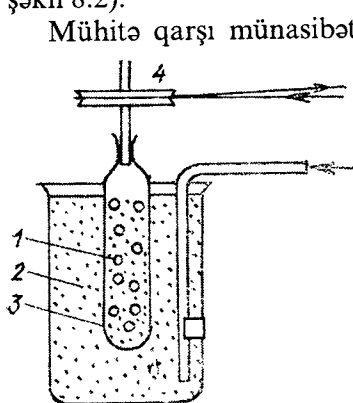
4. Hidroliz üsulu:



5. Mübadilə reaksiyası üsulu:



Qatı xlorid turşusuna natrium-silikat məhlulu əlavə etdikdə, məhluldan ayrılan ağ rəngli silikat turşusunun kolloid məhlulu qabın dibinə çökmür və əmələ gələn natrium-xloridlə birlikdə məhlulda asılı halda qalır. Məhluldan xlorid turşusunu və natrium-xloridi ayırmaq üçün onu oturacağı perqament kağızı və ya heyvan mənşəli pərdə ilə örtülmüş silindrə töküb içərisində su olan qaba daxil edirlər. Su arasıkəsilmədən dəyişdirilir. Nəticədə natrium-xlorid və xlorid turşusu pərdədən asanlıqla keçir, məhlulda isə yalnız silikat turşusunun zolu qalır. Kolloid hissəciklərin diffuziyasını dayandıra bilən pərdələr vasitəsilə zolların elektrolit qarışıqlarından təmizlənməsi prosesinə dializ və bu məqsədlə tətbiq olunan cihazlara dializator deyilir (şəkil 8.2).



Şəkil 8.2. Dializator. 1. koloid məhlul, 2. su mühiti 3. yarım-sızdırıcı pərdə, 4. qarışdırıcı

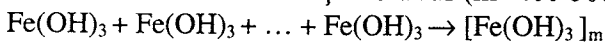
Mühitə qarşı münasibətlərinə görə kolloid hissəcikləri iki qrupa bölürlər. Bunlardan birinci qrup hissəciklər mühitin molekullarını adsorbsiya edərək az-çox möhkəm olan solvat tipli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Belə kolloidlərə ümumi şəkildə liofil (yunanca həlledicini istəyən deməkdir) kolloidlər, mühit su olduqda isə hidrofil kolloidlər deyilir. Nişasta, zülallar, silikat turşusu və s. liofil kolloidlərdir. Belə kolloidlər əvvəlcə həlledicidə cüzi miqdarda, həm də yalnız diffuziya hesabına paylanır. Bunlara liofob (latınca həlledicini istəməyən deməkdir) kolloidlər, mühit su olduqda isə hidrofob kolloidlər deyilir. Metalların (Au, Ag, Pt, Cu və s.),

kükürdün, sulfidlərin (As_2S_3 və s), eləcə də gümüş-xloridin, barium-sulfatın və suda həll olmayan başqa duzların kolloidləri hidrofob kolloidlərdir.

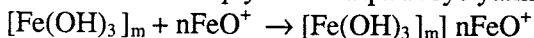
Kolloid hissəciklərin quruluşu. Kolloid hissəciklərin səthində adsorbsiya olunmuş şəkildə eyni yüklü ionlar olur. Odur ki, onlar

müəyyən şəraitdə uzun müddət öz disperslik dərəcəsini saxlaya bilər. Məsələn, metalların oksid və hidrokسيدlərinin zolları müsbət, sulfidlərin, silikat və qalay turşularının zolları isə mənfi yüklü olur. Misal olaraq, dəmir 3-hidroksid zolunun əmələ gəlməsi prosesini nəzərdən keçirək. Bu zol dəmir 3-xloridin qatı məhlulunu isti suya tökdükdə duzun hidrolizi nəticəsində əmələ gəlir. Məhlulda dəmir 3-hidroksidlə yanaşı FeO^+ və Cl^- ionları da olur ki, bunlar da FeOCl duzunun dissosiasiyasından alınır.

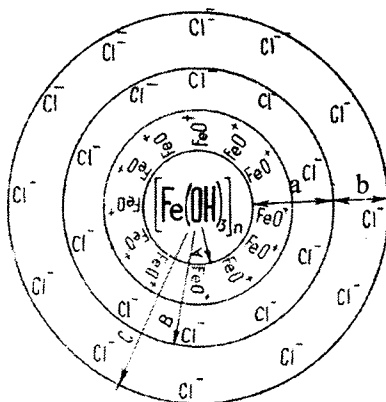
Kolloid hissəciklərin quruluşu mürəkkəbdir. Mitsella nəzəriyyəsinə görə liofob zolların tərkibi nüvədən, adsorbsiya və diffuziya təbəqələrindən ibarətdir. Məsələn, hər bir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hissəciyin nüvəsi m sayda hidroksid molekullarından təşkil olunur ($m=400-500$ molekul).



Məhlulda olan n qədər FeO^+ ionları zolun nüvəsi üzərində adsorbsiya olunaraq onun müsbət yüklənməsinə səbəb olur. Adsorbsiya olunan ionlar bir qayda olaraq nüvəyə yaxın olur.

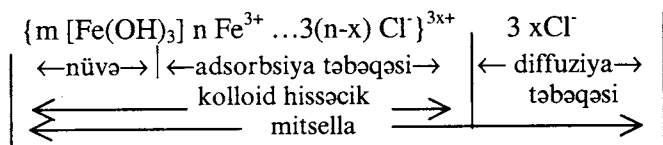


Bu qayda ilə əmələ gələn müsbət yüklü nüvə məhlulda olan əks ionların (bu misalda xlorid ionların) bir hissəsini cəzb edir və onlar birlikdə adsorbsiya təbəqəsini təşkil edir. Nüvə adsorbsiya təbəqəsi ilə birlikdə kolloid hissəcik adlanır. Əks ionların qalan hissəsi maye fazada yerləşərək, mütəhərrik diffuziya təbəqəsini əmələ gətirir (şəkil 8.3).



Şəkil 8.3 . Dəmir 3-hidroksid mitsellasının quruluşu: A – nüvə, B – kolloid hissəcik, C – mitsella, a – adsorbsiya təbəqəsi, b – diffuziya təbəqəsi

Elektrik yüklü kolloid hissəciyə diffuziya təbəqəsi ilə birlikdə mitsella deyilir. Mitsella (latınca hissəcik deməkdir) kolloid məhlulun bir hissəciyidir. Mitsellanın quruluşunu aşağıdakı kimi də göstərmək olar:



Beləliklə, kolloid məhlullarda nüvənin müsbət və ya mənfi yük daşması, adsorbsiya olunan ionun yükündən asılıdır. Başqa bir misalda, məsələn, natrium-silikat məhlulunu xlorid turşusu üzərinə əlavə etdikdə silikat turşusu əmələ gəlir. Onun hər bir nüvəsi m molekul turşudan ibarətdir. Nüvənin səthində SiO_3^{2-} ionları adsorbsiya olunduğu üçün nüvə mənfi yüklənir.

Məhluldan sabit elektrik cərəyanı keçirməklə kolloid hissəciklərin yükünü müəyyən etmək olar. Bu zaman müsbət yüklü hissəciklər katoda, mənfi yüklü hissəciklər isə anoda doğru hərəkət edir. Proses elektroforez (yunanca yerini dəyişmək deməkdir) adlanır və ilk dəfə 1807-ci ildə rus alimi F.F.Reys tərəfindən kəşf edilmişdir. Elektroforez zamanı dəmir, alüminium, xrom və s. metal hidroksidlərin hissəcikləri katoda (katoforez), gümüş, qızıl, platin və s. metalların, kükürdün, bəzi sulfidlərin (arsen, mis, qurğuşunun sulfidləri və s.) kolloidləri isə anoda tərəf gedir (anoforez).

Elektroforezdən təcrübədə geniş istifadə olunur. Onun vasitəsilə məsələn, çini qablar istehsalında gili dəmir oksidlərindən təmizləyirlər. Gili suda çalxaladıqda onun hissəcikləri mənfi, dəmir 3-oksidin hissəcikləri isə müsbət yükləir. Odur ki, məhluldan cərəyan keçdikdə anodda təmiz gil toplanır.

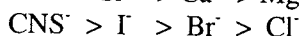
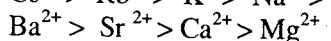
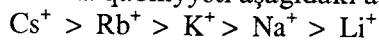
Koaqulyasiya. Kolloid hissəciklərin bir-birilə birləşərək böyük kütləli aqreqatlar əmələ gətirməsinə koaqulyasiya (latınca laxtalanma deməkdir) deyilir. Alınan iri hissəciklər ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında çökür. Proses sedimentasiya adlanır. Koaqulyasiya iki mərhələyə ayrılır: gizli və aşkar koaqulyasiya.

Gizli koaqulyasiya nəticəsində məhlulun rəngi bulanır, lakin çöküntü əmələ gəlmir. Çöküntünün alınması ilə nəticələnən mərhələ (sedimentasiya mərhələsi) aşkar koaqulyasiya adlanır. Aşkar koaqulyasiya nəticəsində alınan çöküntüyə koaqulyat və ya gel

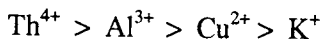
(latınca donmuş, bərkimiş deməkdir) deyilir. Təbiətinə görə koaqulyat dönmən və dönməyən olmaqla iki qrupa bölünür. Gelin alınması Van-der-Vaals qüvvələrinin təsiri nəticəsində baş verərsə, bu dönmən koaqulyatdır (gilin suda kolloid məhlulu). Dispers faza hissəcikləri bir-birilə kimyəvi təsirdə olarsa, alınan gələ dönməyən koaqulyat deyilir.

Koaqulyasiyanın əks prosesi peptizasiya adlanır. Geli su ilə yuduqda yenidən zol halına keçir ki, bu da hissəciklərin yüklənməsi ilə əlaqədardır. Deməli, kolloid hissəciklərin eyni yüklü olması koaqulyasiyaya mane olur. Dəmir 3-hidroksidən kolloid məhluluna SO_4^{2-} ionları əlavə etdikdə o koaqulyasiya olunur. Kolloid çöküntüdən SO_4^{2-} ionlarını kənar etdikdə o, yenidən zol halına keçir.

İonlar adsorbsiya olunmalarına görə bir-birindən fərqlənir. İonların ölçüsündən və onların hidratlaşmasından asılı olaraq oxşar ionların adsorbsiya olunma qabiliyyəti aşağıdakı ardıcılıq üzrə azalır:



Göstərilən sıralara liotrop sıralar deyilir. Bu sıralardan aydın olur ki, atom kütləsi böyük olan ionların adsorbsiya olunma qabiliyyəti böyükdür. Çoxvalentli ionlar birvalentli ionlara nisbətən asan adsorbsiya olunur:



Koaqulyasiya, adətən, aşağıdakı hallarda baş verir:

1. Məhlula elektrolit əlavə etdikdə. Bu prosədə duzlaşdırma deyilir. Məsələn, sabunbişirmə prosesində əmələ gələn kolloid məhluldan sabunu ayırmaq üçün məhlula bərk duz (məsələn, NaCl) əlavə edirlər.

Aşkar koaqulyasiyanın baş verməsi üçün lazım olan elektrolitin minimum miqdarına koaqulyasiya törədici qatılıq, yaxud koaqulyasiya həddi deyilir. Elektrolitin koaqulyasiya həddinin ionların valentindən asılılığı aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$j = \alpha \frac{1}{z^6}$$

burada: j – koaqulyasiya həddi, z – zola əlavə edilən elektrolit ionunun valentliyi, α isə mütənasiblik əmsalıdır. Tənlikdən aydındır ki, valentliyin artması ilə elektrolitin koaqulyasiya törətmə qabiliyyəti

kəskin şəkildə azalır. Koaqulyasiya həddi bir-, iki- və üçvalentli ionlar üçün aşağıdakı nisbətdə dəyişir:

$$j_{z_1} : j_{z_2} : j_{z_3} = \frac{1}{z_1^6} : \frac{1}{z_2^6} : \frac{1}{z_3^6} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 730 : 11 : 1$$

2. Məhlulə əks işarəli yük daşıyan zol əlavə etdikdə.

3. Məhlulu qızdırdıqda. Bu halda koaqulyasiya, kolloid hissəciklər tərəfindən adsorbsiya olunmuş ionların sayca azalması hesabına baş verir.

Kolloid məhlullar daha geniş yayıldığı üçün onların əhəmiyyəti adi məhlullara nisbətən böyükdür. Canlı hüceyrələrin protoplazması, qan, bitki şirələri və s. mürəkkəb zollardır. Süni liflərin, plastik kütlələrin və kauçukun alınması, dərilaşılma prosesi, müxtəlif yapışqan və lakların hazırlanması texnologiyası maddənin kolloid halı ilə əlaqədardır.

8.2. Qaba dispers sistemlər

Faza hissəciklərinin ölçüsü 100 nm-dən böyük olan heterogen dispers sistemlər qaba dispers sistemlər və ya asılqanlar adlanır. Bunlara suspenziya, emulsiya və köpüklər daxildir.

Suspenziya bərk dispers fazanın maye mühitdə paylanmasından alınan dispers sistemə deyilir. Bulanlıq su, sement məhlulu, təbii və gil ovuntusunun su ilə qarışığı suspenziyalara misaldır. Qatılaşdırılmış suspenziya pasta adlanır. Suspenziya dayanıqsız sistem olduğundan, sakit qaldıqda sedimentasiyaya uğrayır. Bunun qarşısını almaq üçün stabilizatorlardan istifadə olunur.

Emulsiya qarşılıqlı həll olmayan mayələrin birinin kiçik damlalar halında, dispers mühit rolunu oynayan digər mayədə paylanmasından alınan sistemə deyilir. Süd emulsiyaya xarakterik misaldır. Burada yağın kiçik damcıları maye mühitdə asılqan vəziyyətdə paylanmışdır. Emulsiya hazırlamaq üçün bir-birində həll olmayan iki maye, məsələn, benzol-su, neft-su, yağ-su şiddətli qarışdırılır. Belə dispers sistemlərə dayanıqlı olmadığından, sakit saxlandıqda damcılar iriləşərək mühitdən ayrılır və beləliklə, emulsiya dağılır. Maye dispers faza hissəciklərinin qovuşaraq iriləşməsi koalesensiya adlanır. Bu prosesin

qarşısını almaq üçün sistemə az miqdarda səthi fəal maddə əlavə edilir. Emulsiyanın dayanıqlığını artıran maddələrə emulqatorlar deyilir. Emulsiyanı qızdırdıqda, elektrik cərəyanı və ya deemulqatorla (emulqatorun əksinə təsir göstərən maddə) təsir etdikdə onlar təbəqələşir. Deemulqatorlar mitsella səthində adsorbsiya olunmuş emulqatoru sıxışdırıb çıxarmaqla, yaxud kimyəvi təsir göstərməklə dispers fazanın stabilliyini pozur.

Köpüklər qaz halında olan dispers fazanın maye və ya bərk mühitdə paylanmasıdan alınan dispers sistemə deyilir. Köpüklər maye və bərk köpüklərə ayrılır. Təmiz mayələrin köpükləri davamsız olduğundan onları stabilləşdirmək üçün sabun və digər səthi-fəal yuyucu maddələrdən istifadə olunur. Həmin maddələri mayeyə əlavə edib, qarışdırdıqda alınan köpüklərin davamlılığı artır. Belə köpüklər maye köpüklər adlanır. Yangınsöndürmədə, flotasiya üsulu ilə maddələrin bir-birindən ayrılıb təmizlənməsində, yuma prosesində maye köpüklərin rolu böyükdür.

Bərk mühitin yaranması ilə eyni zamanda qaz əmələ gəlməsi baş verdikdə, bərk köpüklər alınır. Bunlara köpükbetonu (qazbetonu), penoplastı, pemzani və s. misal göstərmək olar.

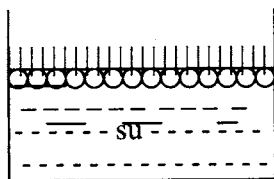
8.3. Səthi – fəal maddələr

Bir sıra maddələr bərk, yaxud maye faza səthində adsorbsiya olunaraq səthi gərilməni azaldır. Adsorbsiya hadisəsi maddə səthindəki sərbəst enerjilə əlaqədardır. *1 m² sahəyə düşən enerji səthi gərilmə adlanır. Adsorbsiya nəticəsində fazaların ayrılma sərhədlərində səthi gərginliyi (səth enerjisini) azaldan maddələrə səthi fəal maddələr (SFM) deyilir.* SFM difil quruluşa malikdir, yəni onların molekulalarında həm hidrofob, həm də hidrofil qruplar olur.

Hidrofob qrup vəzifəsini, adətən, tərkibində 10 ÷ 18 karbon atomu olan xətti quruluşlu karbohidrogen radikalı görür. Hidrofil qruplar – COOH, – COONa, – SO₃H, – SO₃Na, – NH₂, – OH kimi polyar qruplardan ibarət olur. Belə maddələri bir-birində həll olmayan maye qarışığına (su-benzol), yaxud suya(su-hava) əlavə etdikdə birləşmənin polyar qrupu polyar fazaya (benzol, hava) istiqamətlənir və onlar arasında qarşılıqlı təsir yaranır.

SFM müxtəlif fazalar sərhəddində adsorbsiya olunur. Həmin maddələrin su – hava sərhəddində adsorbsiyasının sxemi 8.4-cü şəkildə

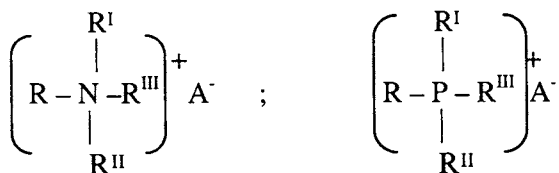
verilmişdir. Şerti olaraq, səthi-fəal maddənin qeyri-polyar hissəsi xətt, polyar qrupu isə dairə formasında göstərilir. Adsorbsiya olunmuş molekulun hidrofob hissəsi havaya, hidrofilyar qrupu isə suya yönəlmişdir.



Şəkil 8.4. SFM molekullarının su-hava sərhəddində adsorbsiyası

SFM ionogen və qeyri-ionogen olmaqla iki qrupa bölünür. İonogen SFM öz növbəsində məhlulda dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn uzun zəncirli ionların xarakterindən asılı olaraq anionaktiv və kationaktiv SFM-ə bölünür. Səthi-fəal maddələrdən çox yayılan anionaktiv SFM-dir. Anionaktiv SFM suda həll edildikdə uzun zəncirli anionlara və kationlara dissosiasiya edən maddələrə deyilir. Əmələ gələn anionlar məhlulun səthi fəallığını artırır. Kationlar isə bu maddələrin həll olmasını asanlaşdırır. Belə maddələrə misal olaraq sabunu, alkilsulfonatları, alkilsulfatları və s. göstərmək olar:

Kationaktiv SFM sulu məhlulda dissosiasiya edir və anionaktiv maddələrə nisbətən daha böyük həcmli kationlar əmələ gətirir. Belə maddələrə ammonium və fosfonium birləşmələrini misal göstərmək olar.



Burada: R, R^I, R^{II}, R^{III} – C₁₀ ÷ C₁₈ alifatik radikallar, A⁻ isə anionlardır (hal⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻, OH⁻). Dördlü ammonium birləşmələri yaxşı islatma və səthi gərginliyi azaltma xassəyə malik olsalar da, yuyuculuq qabiliyyətləri az olur. Eyni zamanda həm yaxşı yuyuculuq, həm də

dezinfeksiyaedici xassəyə malik olan preparatlar almaq üçün dördlü ammonium birləşmələr qeyri-ionogen SFM-lə qarışdırılır.

Qeyri-ionogen SFM sulu məhlulda ion əmələ gətirmir. Onların suda həll olması tərkibində hidrophil xarakterli funksional qrupların olması ilə bağlıdır. İonogen SFM-dən fərqli olaraq bu birləşmələr hidrofob və hidrophil qruplarını dəyişə bilirlər.

Qeyri – ionogen SFM etilen oksidi ilə spirt, üzvi turşu, amin, tiol və alkilfenolların qarşılıqlı təsirindən alınır.

Amfoter xassəli SFM-dən də istifadə olunur. Belə maddələrdə həm anionaktiv, həm də kationaktiv qruplar olur. Amfoter SFM suda yaxşı həll olur. Onların bu xassəsi karbohidrogen zəncirində karbon atomlarının sayı artdıqca azalır.

Son zamanlar yüksəkmolekullu SFM-dən geniş istifadə olunur. Bunlar həll olan karbo – və heterotsiklik polimerlər olub, ionogen və qeyri-ionogen səthi-fəal maddələr tipinə aiddir.

SFM-in mühüm bir xassəsi onların yuyuculuq qabiliyyətinə malik olmasıdır. Yuyuculuq qabiliyyəti dedikdə yuyucu maddənin və onların məhlullarının yuyulan səthlərdən çirkin kənar edilməsi, yaxud ləkəni emulsiya və suspenziya halına keçirilməsi anlaşılır. Yuyulma prosesi mürəkkəb fiziki-kimyəvi prosesdir. Bu proses həmin maddənin çirk səthdə adsorbsiyasından, çirkin peptizasiya olunaraq stabilləşmiş faza halında məhlula keçməsi mərhələlərindən ibarətdir.

Məhlulda mövcud olan hər bir molekul onu əhatə edən bütün molekulların eyni dərəcədə təsirinə məruz qalır. Bu halda molekul təsir edən bütün qüvvələr qarşılıqlı surətdə tarazlaşır. Əgər molekul fazaların ayrılma sərhəddində (məsələn, su-hava) yerləşirsə, bu halda qüvvələr nəinki birtərəfli olur, hətta bərabər təsir göstərən qüvvələr məhlulun daxilinə doğru yönəlir, molekul məhlulun daxilinə çəkməyə cəhd edir və beləliklə də səthin minimal ölçüdə olmasına çalışır. Səth gərginliyini yaradan qüvvələr səth pərdələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Buna görə istənilən maye damlası minimal səthə malik küre formasını almağa çalışır. Suda həll edilmiş səthi fəal maddə məhlulun səth gərginliyini xeyli azaldır. SFM molekulunu həll olaraq istiqamətlənmiş formada səthdə adsorbsiya olunur və xüsusi fiziki-kimyəvi xassəsi olan yeni səth təbəqəsi əmələ gətirir.

Bu halda suyun səth gərginliyi azalır, belə ki, suyun səthini örtən monomolekulyar təbəqə daha az enerjiyə malik olur. Səth gərginliyi

parçanın və ya başqa çirkli səthlərin tez və tam islanmasına imkan verir. Suyun islatma qabiliyyətini artırmaq üçün onun səth gərginliyini azaltmaq lazımdır. Bu məqsədlə sintetik yuyucu maddələrdən istifadə edilir. Belə maddələr hidrofob səthlərin (yağ ləkəsi, duda, metal tozu və s.) islanmasına kömək edir. İslatma qabiliyyətinə görə alkilsulfatlar ən yaxşı islatma qabiliyyətinə malik olan adi sabun və alkilsulfonatlar arasında keçid təşkil edir. SFM molekulları parçanın səthində və çirk hissəciklərinə adsorbsiya olunaraq onların arasındakı boşluğa daxil olur. SFM molekullarının adsorbsiyası ilə tam örtülmüş hissəciklər parçanın səthindən qoparaq məhlula keçir. Bu prosesdə köpükəmələgəlmə əsas rol oynayır. Yuyucu maddənin əsas xassələrindən biri onların məhlullarının yağ ilə davamlı emulsiya əmələ gətirməsidir. Yağ hissəcikləri emulsiyası köpük qabarcıqlarına yapışaraq onunla birlikdə məhluldan kənar olur. Şübhəsiz, bu prosesdə elektrik yüklərinin rolu da nəzərə alınmalıdır. Suda parça lifləri və çirk (ləkə) hissəcikləri, yüksək yağ turşularının anionlarının adsorbsiyası və hidrokسيد qrupları hesabına mənfi yüklənir, bununla da bir-birini dəf edir və nəticədə məhlulun yuyuculuq təsirini artırır.

IX fəsil. Oksidləşmə – reduksiya prosesləri

9.1. Oksidləşmə dərəcəsi

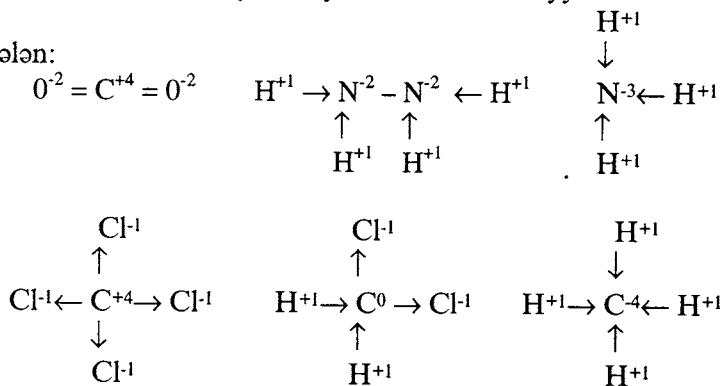
Kovalent rabitənin əmələgəlmə mexanizminə görə valentlik atomun elektron cütünə sərf etdiyi elektronların sayını ifadə edir və bu halda rabitənin polyarlığı nəzərə alınmır. Odur ki, valentliyi ifadə edən ədəd müsbət və ya mənfi işarə daşıyır. Məlumdur ki, kovalent rabitəni əmələ gətirən elektron cütü elektromənfiyliyi çox olan atoma tərəf yerini dəyişdikdə atomların biri müsbət, digəri isə mənfi yüklənir. Müsbət işarəyə malik rəqəm element atomundan verilən və ya ondan uzaqlaşan elektronların sayını, mənfi işarəli rəqəm isə atoma qəbul edilən və ya ona yaxınlaşan elektronların sayını göstərir. Molekulda atomun yükünü və onun dəyişməsinə xarakterizə etmək üçün oksidləşmə dərəcəsindən istifadə olunur. Elektron cütü elektromənfiyliyi çox olan atoma tərəf keçdikdə, onun ala biləcəyi elektrik yükü həmin atomun oksidləşmə dərəcəsi adlanır. Başqa sözlə, oksidləşmə dərəcəsi atomun

molekulda şərti yükünü göstərir və onun hesablanması zamanı birləşmənin yalnız ionlardan təşkil olunması nəzərdə tutulur. Aydındır ki, valentlik ilə oksidləşmə dərəcəsinə eyniləşdirmək olmaz. Oksidləşmə dərəcəsi rabitələrin sayı ilə müəyyənləşən valentlikdən fərqli olaraq müsbət, mənfi və sıfır olur. Məsələn, Cl_2 , HCl və HClO molekullarında xlor birvalentli olduğu halda, oksidləşmə dərəcəsi uyğun olaraq sıfır (0), -1 və +1-dir. Yaxud CH_4 , CCl_4 , CH_3Cl , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , HCOOH , CO_2 birləşmələrində karbon dörd valentli, onun oksidləşmə dərəcəsi isə uyğun olaraq -4, +4, -2, +2, 0, -2, +2, +4-ə bərabərdir.

İon birləşmələrində elementin oksidləşmə dərəcəsi onun elektrovalentliyi ilə eyni olur (Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2$ və s.). Əksər hallarda elementin oksidləşmə dərəcəsi onun dövrü sistemdə yerləşdiyi qrupun nömrəsinə uyğun gəlir. Elementin valenti və oksidləşmə dərəcəsi çox vaxt mütləq qiymətə bir-brinə bərabər (CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , NH_3), bəzən isə müxtəlif (FeS_2 , H_2O_2 , CaC_2 , F_2 , N_2H_4 , H_2) olur.

Oksidləşmə dərəcəsi birləşmənin qrafiki formuluna və ya molekulun elektroneytrallığına əsasən təyin edilir. Qrafik formula əsasən hər hansı mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsi elektromənfiyyəyə uyğun olaraq, rabitənin elektron cütünün cəzb olunmasında mənfi, dəf edilməsində isə müsbət yükün yaranması ilə müəyyən edilir.

Məsələn:



Çox vaxt oksidləşmə dərəcəsinin qiyməti hesablama ilə tapılır. Bunun üçün birləşmədə elementlərdən birinin oksidləşmə dərəcəsi naməlum, qalanları isə məlum götürülür.

Elektroneytral molekulda atomların oksidləşmə dərəcələrinin cəbri cəminin sıfır olmasına əsasən aşağıdakıları nəzərə almaqla oksidləşmə dərəcəsi tapılır:

1. Bəsit maddələrdə elementlərin oksidləşmə dərəcəsi sıfıra bərabərdir.

2. Oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -2 -dir.

+2 +1 -1 -1/2 -1/3

(OF_2 , O_2F_2 , H_2O_2 , KO_2 , KO_3 , birləşmələrində müstəsnaqlıq təşkil edir).

3. Hidrogenin oksidləşmə dərəcəsi metal hidridlərində və SiH^{-1}_4 , BH^{-1}_3 -də -1 , qalan hallarda isə $+1$ -dir.

4. Metallar bütün birləşmələrində ancaq müsbət oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

5. Halogenlər halogenidlərdə, üzvi və bəzi binar birləşmələrdə -1 , qalan hallarda isə müsbət oksidləşmə dərəcəsi göstərir (flüor birləşmələrdə ancaq -1 -dir).

Verilənlərə əsasən maqnezium-dihidrofosfatda fosforun oksidləşmə dərəcəsinə tapaq:

$$\begin{aligned} &+2 \quad +1 \quad x \quad -2 \\ &\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \\ &+2+4(+1)+2x+8(-2)=0 \\ &2x=+10; \quad x=+5 \end{aligned}$$

Çoxatomlu ionlarda atomların oksidləşmə dərəcələrinin cəmi ionun yükünə bərabərdir:

$$\begin{aligned} &x \quad -2 \\ &(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2} \quad 2x+7(-2)=-2; \quad 2x=-2+14; \quad x=+6 \end{aligned}$$

Eyni birləşmədə bir element müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərə bilər:

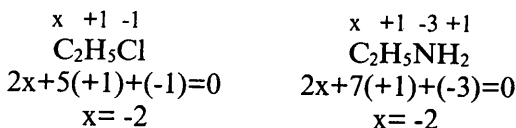
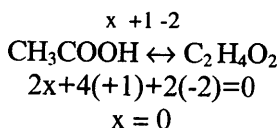
-3 +3 -3 +5 -3 -2 -2 -3 +1 +6, -2 -2

NH_4NO_2 ; NH_4NO_3 ; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

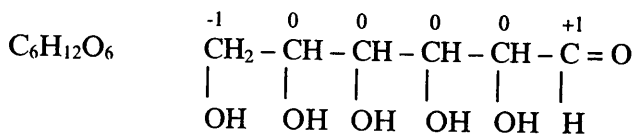
Empirik formuldan istifadə etməklə, ümumi qayda ilə üzvi birləşmələrdə karbonun oksidləşmə dərəcəsinə müəyyən etmək olar.

Məsələn:

$$\begin{aligned} &\begin{array}{l} x+1 \\ \text{C}_2\text{H}_6 \\ 2x+6(+1)=0 \\ x=-3 \end{array} & \begin{array}{l} x+1 \quad -2 \\ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \\ 6x+12(+1)+6(-2)=0 \\ x=0 \end{array} \end{aligned}$$

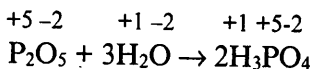
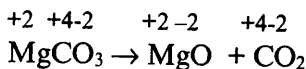
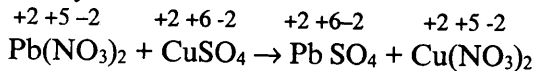


Lakin bu üsulla çox vaxt elementlərin həqiqi oksidləşmə dərəcələri deyil, onların orta qiymətləri tapılır. Məsələn, bu üsulla qlükoza molekulundakı karbon atomlarının oksidləşmə dərəcələrinin sıfıra bərabər olduğu müəyyən olunur. Həqiqətdə isə qlükoza molekulunda 4 karbon atomu sıfır, bir karbon atomu -1 və bir karbon atomu isə +1 oksidləşmə dərəcəsinə malikdir:

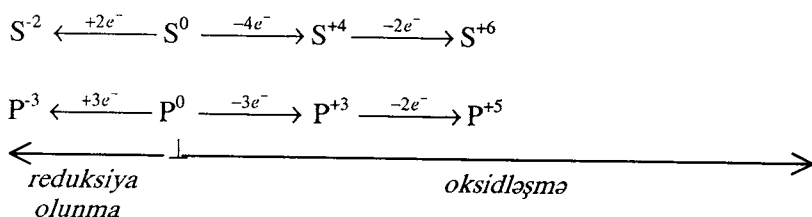


9.2. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları

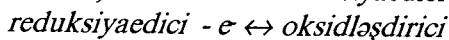
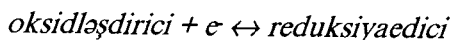
Elementlərin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə və dəyişməməsinə görə kimyəvi reaksiyalar iki qrupa bölünür. Birinci qrup reaksiyalara oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməməsilə gedən reaksiyalar daxildir. Bunlara bütün mübadilə reaksiyaları, eləcə də bəzi parçalanma və bəzi birləşmə reaksiyaları aiddir:



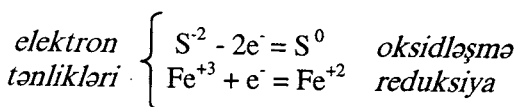
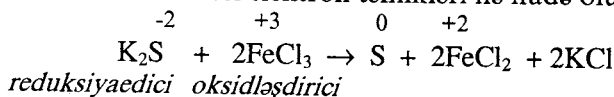
İkinci qrup reaksiyalarda isə atomların və ya ionların oksidləşmə dərəcəsi dəyişir. Oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi elektronun, yaxud atomun birindən digərinə keçməsi hesabına baş verir:



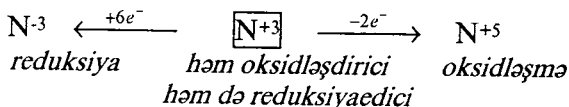
Oksidləşmə prosesini həmişə reduksiya prosesi və əksinə, reduksiya prosesini həmişə oksidləşmə prosesi müşayiət edir – yəni bu proseslər vahid təşkil edir:



Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayı, oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına bərabər olur. Elektron mübadiləsi elektron tənlikləri ilə ifadə olunur:



Əsas oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər. Birləşmənin tərkibinə daxil olan atom ən aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik olduğu halda elektron qəbul edə bilməz. Deməli, bu halda o, yalnız elektron verməli və buna görə də reduksiyaedici xassə göstərməlidir (HI, H₂S, NH₃ və s.). Əksinə, ən yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olan atom yalnız elektron qəbul edir və oksidləşdirici xassə göstərir (HNO₃, H₂SO₄, KClO₄, KMnO₄ və s.). Bəzi birləşmələrdə element aralıq oksidləşmə dərəcəsinə malik olur (KNO₂, Na₂SO₃, H₃PO₃, MnO₂ və s.). Belə birləşmələr reaksiyaya daxil olan digər maddələrin təbiətindən asılı olaraq həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə göstərə bilər. Məsələn:



Ən çox istifadə olunan oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər 9.1-ci cədvəldə verilmişdir

Cədvəl 9.1

Bəzi oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər

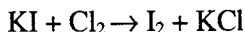
Oksidləşdiricilər	Reduksiyaedicilər
O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂ və duzları, HNO ₃ və duzları, qatı H ₂ SO ₄ , HNO ₃ +HCl, HNO ₃ +HF, halogenlər, Mn ₂ O ₇ , MnO ₂ , K ₂ MnO ₄ , KMnO ₄ , CrO ₃ , xromat və bixromatlar, hipoxloritlər, xlorat və perxloratlar və s. Elektrik cərəyanı (anodda)	Metallar, hidrogen, halogenid ionları, karbon, CO, H ₂ S və duzları, SO ₂ , H ₂ SO ₃ və duzları, SnCl ₂ , FeSO ₄ , FeCl ₂ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , HNO ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, NO, H ₃ PO ₃ , H ₃ AsO ₃ , aldehidlər, spirtlər, qarışqa və oksalat turşuları, qlükoza və s. Elektrik cərəyanı (katodda)

Oksidləşmə-reduksiya reaksiya tənliklərinin tərtibi. Belə reaksiya tənlikləri iki üsulla tərtib olunur:

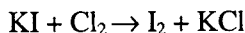
1. Elektron balans üsulu.
2. İon – elektron üsulu.

Hər iki üsul reaksiya zamanı reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayının oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına bərabərliyi prinsipinə əsaslanır. Elektron balans üsulu ilə oksidləşmə – reduksiya reaksiyalarının tənliklərinin tərtib olunması aşağıdakı ardıcıl mərhələlər üzrə aparılır:

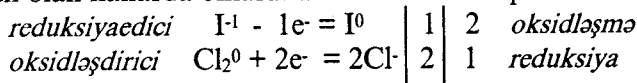
1. Reaksiyaya daxil olan və alınan maddələr müəyyənləşdirilir və reaksiyanın sxemi yazılır:



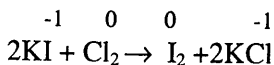
2. Oksidləşmə dərəcəsini dəyişənlərin oksidləşmə dərəcəsi təyin edilir və elementin simvolunun yuxarı hissəsində yazılır:



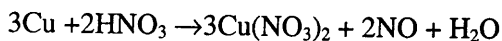
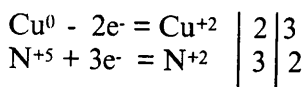
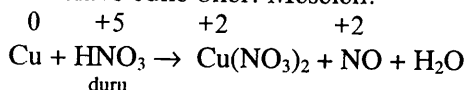
3. Elektron tənliyi tərtib edilir, verilən və qəbul edilən elektronların sayını bərabərləşdirmək üçün tapılan rəqəmlərin yeri dəyişdirilir və mümkün olan hallarda onların arasında ixtisar aparılır:



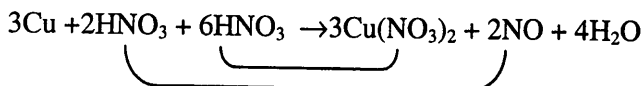
4. Tapılan əmsallar oksidləşdirici və reduksiyaediciyin qarşısında yazılır, tənliyin sol və sağ tərəfi bərabərləşdirilir və reaksiyanın tam tənliyi tərtib edilir:



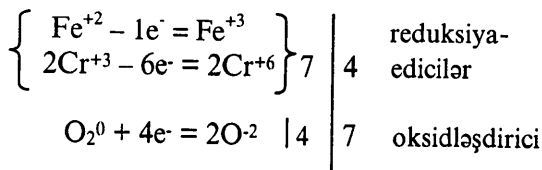
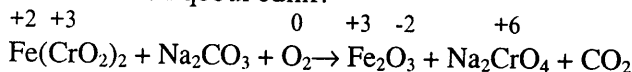
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tənliklərini tərtib etdikdə, yadda saxlamaq lazımdır ki, reaksiya neytral mühitdə gedirsə - suyun, turş mühitdə gedirsə - turşunun, əsasi mühitdə gedirsə - əsasın miqdarı tənliyə sonradan əlavə edilə bilər. Məsələn:



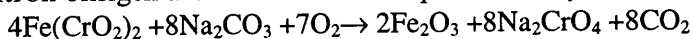
Tənlikdən aydın olur ki, misin üç atomunun oksidləşməsinə iki mol nitrat turşusu sərf olunur. Reaksiya nəticəsində üç mol mis 2-nitratin alınması isə göstərir ki, nitrat turşusunun altı molu duzun əmələ gəlməsinə sərf edilmişdir. Deməli, reaksiyada 8 mol turşu iştirak edir:



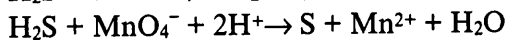
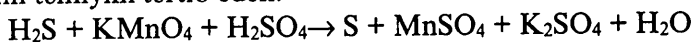
Bəzi hallarda reaksiyada oksidləşmə dərəcəsini dəyişən elementlər çox olur. Məsələn, reaksiyada iki reduksiyaedici və bir oksidləşdirici iştirak edirsə, reduksiyaedicilərin verdiyi elektronların hamısı bir oksidləşdirici tərəfindən qəbul edilir:



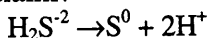
Elektron tənliyindən görüldüyü kimi reduksiyaedicilərin verdiyi yeddi elektron oksigen atomları tərəfindən qəbul edilmişdir.



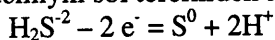
İon-elektron üsulu (yarımreaksiya üsulu) elektrolitlərin sulu məhlullarında gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına tətbiq edilir. Bu üsul reduksiyaedicinin oksidləşməsi və oksidləşdiricinin reduksiya olunması proseslərinin ion tənliklərinin tərtib edilməsinə əsaslanır ki, bunlar da sonradan vahid tənlik şəklində ümumiləşdirilir. Tənliklərdə qüvvətli elektrolitlər ion şəklində, zəif və qeyri-elektrolitlər, eləcə də çöküntü və qaz halında ayrılan maddələr molekul şəklində yazılır. Misal olaraq, turşulaşdırılmış kalium-permanqanat (oksidləşdirici) məhlulundan hidrogen-sulfid (reduksiyaedici) keçirdikdə baş verən reaksiyanın tənliyini tərtib edək:



Reaksiya nəticəsində məhlulun moruğu rəngi itir və sərbəst kükürd ayrıldıqı üçün məhlul bulanır:

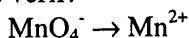


Tənliyin hər iki tərəfində atomların sayı eynidir. Yüklərin sayını bərabərləşdirmək üçün tənliyin sol tərəfindən iki elektron ayrılmalıdır:



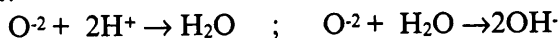
Tənlik bu şəkildə reduksiyaedicinin oksidləşməsini ifadə edən birinci yarımreaksiyadır.

Məhlulun rənginin dəyişməsi MnO_4^- ionunun Mn^{2+} ionuna çevrilməsi nəticəsində baş verir:

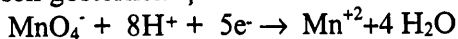


İlkin maddələrdə oksigen atomlarının sayı, əmələ gələn birləşmələrdəkinə nisbətən az olduğu hallarda onların çatışmayan miqdarı turş və neytral mühitdə su molekulalarının, qələvi mühitdə isə hidroksid ionlarının hesabına ödənilir.

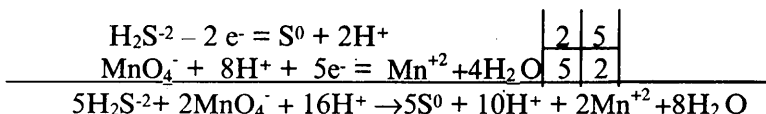
Qeyd etmək lazımdır ki, yarımreaksiya tənliklərini tərtib etdikdə, ilkin birləşmələrdən oksid ion (O^{2-}) ayrılı bilər. Bu halda onlar turş mühitdə hidrogen ionları ilə su, neytral mühitdə isə hidroksid ionunu əmələ gətirir:



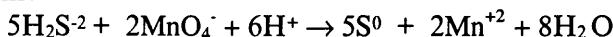
Buna əsasən göstərilən çevrilməni belə ifadə etmək olar:



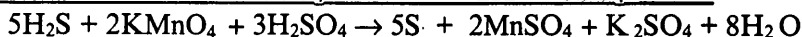
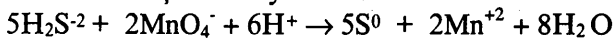
Tənlik bu şəkildə oksidləşdiricinin reduksiya olunmasını ifadə edən ikinci yarımreaksiyadır. Yarımreaksiyaları ümumi tənlik şəklində birləşdirmək üçün verilən və qəbul edilən elektronların sayını bərabərləşdirmək lazımdır:



Hidrogen ionlarını ixtisar etdikdən sonra ümumiləşdirilmiş ion tənliyi yazılır:

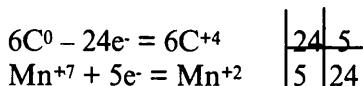
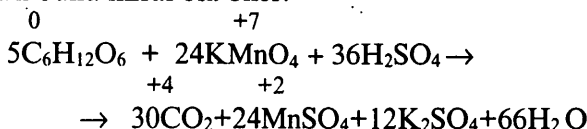


İon tənliklərindən molekulyar tənliyə keçmək üçün hər bir aniona uyğun kation, hər bir kationa müvafiq anion seçilir və onlar birləşdirilərək molekulyar şəkildə yazılır:

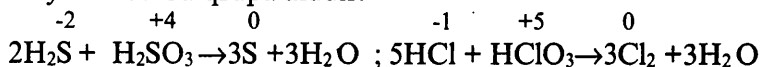


Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının növləri. Oksidləşmə – reduksiya reaksiyalarının aşağıdakı növləri məlumdur:

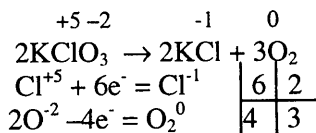
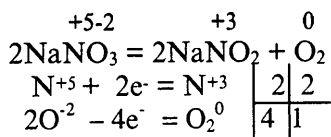
1. Atomlar və molekullararası oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Bu reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaedici müxtəlif maddələr olur. Yuxarıda göstərilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları, habelə aşağıdakı buna misal ola bilər:



Tərkibində eyni element atomları olan, lakin oksidləşmə dərəcəsinə görə fərqlənən iki müxtəlif maddə arasında gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları da bu qrupa aiddir:

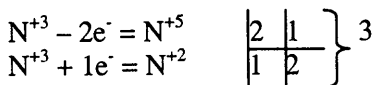
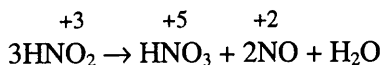
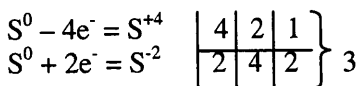
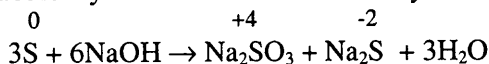


2. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Bu halda oksidləşdirici və reduksiyaedici eyni birləşmənin tərkibinə daxil olur:



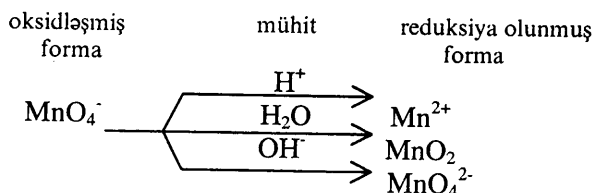
Belə reaksiyalarda əmsallar, adətən, sağ tərəfə yazılır.

3. Öz-özünə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Belə reaksiyalar disproporsiya reaksiyaları da adlanır. Bu halda oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici eyni elementin atomları və ya ionlarıdır:

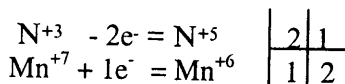
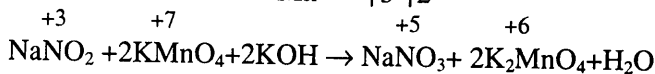
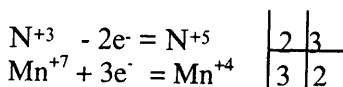
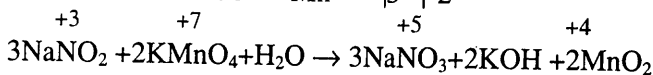
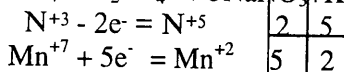
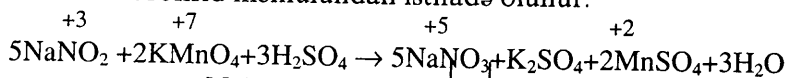


9.3. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətinə təsir edən amillər

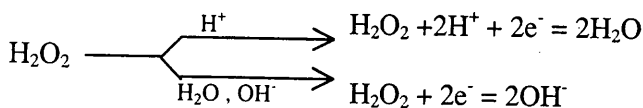
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətinə müxtəlif amillər təsir göstərir. Bunlardan qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin təbiətini, qatılığını, temperaturu, reaksiya mühitini (turş, əsasi, neytral) və s. göstərmək olar. Reaksiya mühitindən və məhlulun qatılığından asılı olaraq, eyni bir reduksiyaedici oksidləşməsi və ya eyni bir oksidləşdiricinin reduksiya müxtəlif xarakterli ola bilər. Məsələn, MnO_4^- ionu turş mühitdə Mn^{2+} ionuna, neytral mühitdə MnO_2 -yə, əsasi mühitdə isə MnO_4^{2-} ionuna çevrilir. Bunu aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:



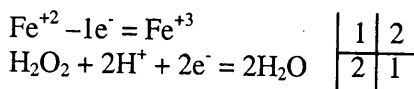
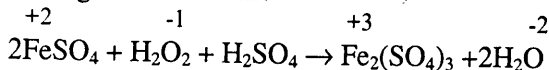
Turş mühit yaratmaq məqsədilə, adətən, duru sulfat turşusu məhlulu götürülür (nitrat turşusu oksidləşdirici xassə daşıyır, xlorid turşusu isə özü oksidləşə bilər). Əsasi mühit yaratmaq üçün natrium və ya kalium-hidroksid məhlulundan istifadə olunur.



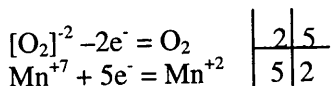
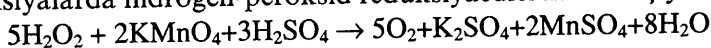
Hidrogen-peroksidin reduksiya olunması mühitdən asılı olaraq belə gedir:



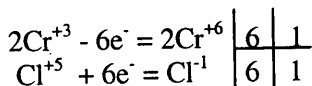
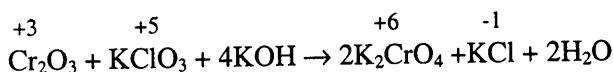
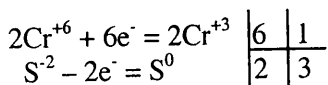
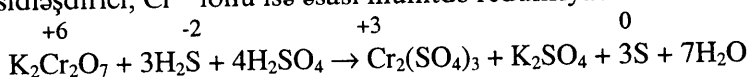
Göstərilən şəraitdə hidrogen-peroksidin oksidləşdirici xassəsinə aşağıdakı misali göstərmək olar:



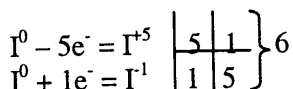
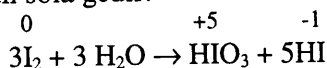
Qüvvətli oksidləşdiricilərlə (KMnO_4 , Cl_2 , HgO , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ və s.) reaksiyalarda hidrogen-peroksid reduksiyaedici xassə daşıyır.



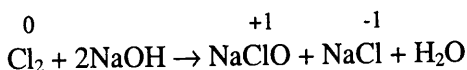
Məlumdur ki, xrom davamlı birləşmələrdə +3 və +6 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Birinci halda o, reduksiyaedici, ikinci halda isə oksidləşdirici xassə daşıyır. Məsələn, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ionu turş mühitdə qüvvətli oksidləşdirici, Cr^{+3} ionu isə əsasi mühitdə reduksiyaedicidir:

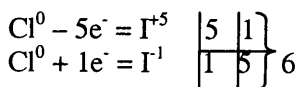
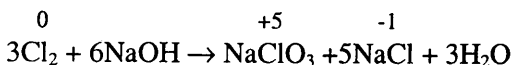


Bəzi hallarda mühitin xassəsini dəyişməklə reaksiyanın istiqamətini dəyişmək olur. Aşağıdakı reaksiya əsasi mühitdə soldan sağa, turş mühitdə isə sağdan sola gedir:

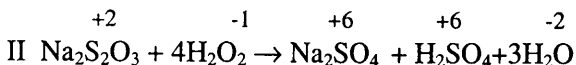
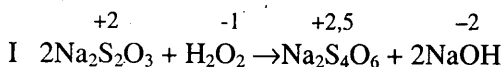


Temperatur və maddənin qatılığı da reaksiyanın gedişinə təsir göstərir. Adi temperaturda natrium-hidroksidin duru məhluluna xlorla təsir etdikdə natrium-hipoxlorit, məhlul qatı və 100°C -yə qədər qızdırılmış olduqda isə natrium-xlorat əmələ gəlir:





Reaksiyanın gedişinə katalizator da təsir göstərir. Məsələn, natrium-tiosulfatla hidrogen-peroksid arasında gedən reaksiya katalizator yodid ionu olduqda birinci tənlik üzrə, molibdenat turşusu olduqda isə ikinci tənlik üzrə gedir:



Təbiətdə və bir sıra istehsal proseslərində oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının rolu böyükdür. Bitkilərdə fotosintez, insan və heyvanlarda tənəffüs, təbiətdə çürümə, qıvcırma, korroziya, yanma prosesləri, metalların alınması, üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin sintezi və başqa bir sıra texnoloji proseslər, analitik kimyada oksidləşdirici və reduksiyaediciyə miqdarı təyini oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır.

9.4. Oksidləşmə-reduksiya potensialı

Maddələrin oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətlərini miqdarca səciyyələndirmək üçün oksidləşmə-reduksiya potensialından istifadə olunur. Oksidləşmə-reduksiya potensialı oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların nisbətindən asılı olub Nernst tənliyi ilə hesablanır:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{oks.}}^x}{C_{\text{red.}}^y}$$

burada: E – ümumi oksidləşmə-reduksiya potensialı, E^0 – standart oksidləşmə-reduksiya potensialı, n – reduksiyaediciyə verdiyi və oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayı, C_{oks} – oksidləşmiş, C_{red} – reduksiya olunmuş formaların qatılığı, x və y isə əmsallardır.

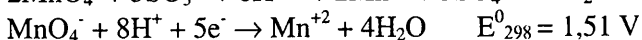
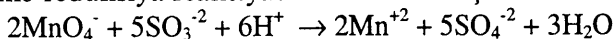
Bəzi oksidləşmə-reduksiya sistemlərinin standart elektrod potensialları 9.2-ci cədvəldə verilir.

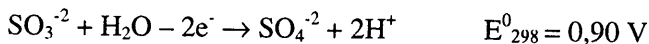
Cədvəl 9.2

Bəzi oksidləşmə-reduksiya sistemlərinin standart elektrod potensialları (E^0_{298})

Oksidləşmiş forma		Elektron- ların sayı	Reduksiya olunmuş forma		E^0_{298} , V
↑ reduksiyaedicilik qabiliyyəti artır	Li^+	$1e^-$	Li	↓ oksidləşdiricilik qabiliyyəti artır	-3,05
	Ca^{2+}	$2e^-$	Ca		-2,87
	Na^+	$1e^-$	Na		-2,71
	H_2	$2e^-$	2H^+		-2,25
	Al^{3+}	$3e^-$	Al		-1,66
	Fe^{2+}	$2e^-$	Fe		-0,44
	Sn^{2+}	$2e^-$	Sn		-0,14
	Pb^{2+}	$2e^-$	Pb		-0,13
	2H^+	$2e^-$	H_2		0,00
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		0,22
	Cu^{2+}	$2e^-$	Cu		0,34
	I_2	$2e^-$	2I^-		0,54
	Fe^{3+}	$1e^-$	Fe^{2+}		0,77
	Hg^{2+}	$2e^-$	Hg		0,85
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$3e^-$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$		0,96
	Br_2	$2e^-$	2Br^-		1,07
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	$2e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$6e^-$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1,33
	Cl_2	$2e^-$	2Cl^-		1,36
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$6e^-$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$		1,45
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$5e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1,51
	F_2	$2e^-$	2F^-		2,87

Standart elektrod potensialının qiyməti artdıqca, maddələrin oksidləşdirici, azaldıqda isə reduksiyaedici qabiliyyəti güclənir. Başqa sözlə desək, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında E^0_{298} böyük olan sistem oksidləşdirici, kiçik olan sistem isə reduksiyaedici rolunu oynayır. Bu baxımdan ion-elektron tənliyi şəklində aşağıda verilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasını nəzərdən keçirək:





Birinci sistem üçün Nernst tənliyinin ifadəsi aşağıda göstərilir:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

Göründüyü kimi, birinci sistemin standart oksidləşmə-reduksiya potensialı, ikinci sisteminkinə nisbətən böyükdür. Odur ki, onlar qarşılıqlı təsirdə olduqda birinci sistem oksidləşdirici, ikinci sistem isə reduksiyaedici olur. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşdirici ilə reduksiyaediciyin potensiallar fərqi nə qədər çox olsa, reaksiya bir o qədər şiddətli gedər.

X fəsil . Elektrokimyəvi proseslər

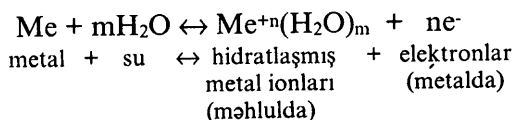
Kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və əksinə çevrilməsi proseslərinə elektrokimyəvi proseslər deyilir. Bunlardan kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsi praktiki olaraq qalvanik elementlərdə baş verir. Elektroliz prosesində isə əksinə, cərəyanın təsiri ilə kimyəvi çevrilmələr əldə edilir. Qalvanik elementlərdə elektrik cərəyanının əmələgəlmə mexanizmini izah etmək üçün mövcud olan nəzəriyyələrdən ən sadəsi alman alimi V.Nernst tərəfindən irəli sürülmüşdür.

Elektrokimyəvi proseslər oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Elektrokimyəvi sistemləri elektrodlar (1-ci növ naqıl) və elektrolit məhlulu (2-ci növ naqıl) təşkil edir. Elektrik keçiriciliyi birincilərdə elektronlar, ikincilərdə isə ionlar hesabına təmin olunur.

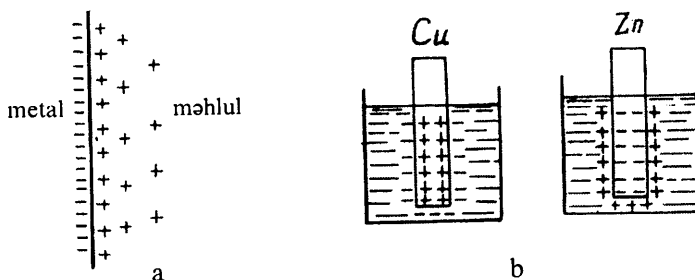
10.1. Elektrod potensialı

Məlumdur ki, metalların kristal qəfəsinin düyünlərində müsbət yüklü ionlar yerləşir, valent elektronları isə onların arasında sərbəst hərəkət edir. Metal lövhəni suya saldıqda onun səthində yerləşən ionlar suyun polyar molekullarının təsiri nəticəsində qoparaq hidratlaşmış halda su mühitinə keçir (şəkil 10.1 a). Həticədə, lövhənin yaxınlığında məhlul müsbət, metalın özündə isə elektron artıqlığı yarandığı üçün onun səthi mənfi yüklənir.

Metalın səthində elektronların sayı artdıqca, məhlula keçən ionlar yenidən cəzb olunur və nəticədə metaldan məhlula və məhluldan metala keçən ionlar arasında tarazlıq halı yaranır:



Cəzb olunmuş metal ionları tarazlıq halında metalın səthində yerləşərək ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gətirir (şəkil 10.1b). Nəticədə metal-məhlul sərhədində az da olsa, potensiallar fərqi yaranır. Buna *elektrod potensialı* (latınca imkan, güc deməkdir), yaxud *tarazlıq potensialı* deyilir.



Şəkil 10.1. Metal ionlarının hidratlaşması (a) və ikiqat elektrik təbəqəsinin (b) sxemi

Metal öz duzunun məhluluna daxil edildikdə də onunla məhlul arasında potensiallar fərqi yaranır. Tutaq ki, hər hansı fəal metal lövhəsi (məsələn, sink) öz duzlarından birinin duru məhluluna daxil edilmişdir. Bu halda məhlulda metal ionları mövcud olduğundan metaldan məhlula keçən ionların sayı su mühitinə nisbətən az olacaqdır. Deməli, məhlulun qatılığını artırmaqla onu elə həddə çatdırmaq olar ki, metaldan ionların ayrılması dayansın. Aydındır ki, bu halda potensiallar fərqi yaranmayacaqdır.

Fəallığı az olan metal lövhəni (məsələn, misi) öz duzunun məhluluna daxil etdikdə yuxarıda qeyd etdiyimiz prosesin əksi müşahidə ediləcək, yəni metal ionları məhluldan metala keçəcəkdir. Bu

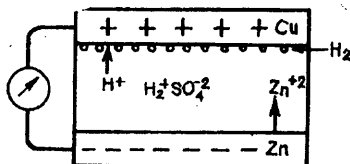
haldə da metal-məhlul sərhədində potensiallar fərqi yaranacaqdır. Lakin bu dəfə mtal lövhə müsbət, məhlul isə mənfi yüklənəcəkdir.

Beləliklə, fəal metallar öz duzlarının məhlullarında mənfi, az fəal metallar isə müsbət yüklənir. Metaldan məhlula və ya məhluldan metala keçən ionların miqdarı o qədər az olur ki, onları kimyəvi üsullarla təyin etmək olmur. Bununla belə, metal-məhlul sərhədində əmələ gələn potensiallar fərqi ölçmək mümkündür. Bu isə o zaman əldə edilə bilər ki, metaldan məhlula ion keçdikcə, elektronlar arasıkəsilmədən ondan ayrılmalı bilsin. Belə şərait qalvanik elementlərdə yaranılır.

10.2. Qalvanik elementlər

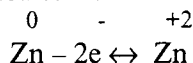
Kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanının əmələ gəlməsi ilk dəfə 1789-cu ildə italyan alimi Qalvani tərəfindən müşahidə edilmişdir. O, dəmir şəkəkəyə birləşdirilmiş mis məftildən asılan qurbağanın ayağında cərrahiyyə əməliyyatı aparan zaman görmüşdür ki, hər dəfə qurbağanın ayağı dəmir şəkəkəyə toxunduqda əzələləri yığılır. Bundan düzgün nəticə çıxaran Volta olmuşdur. O, bunu belə izah etmişdir ki, metal elektrolit məhluluna toxunduqda elektrik cərəyanı yaranır və bu da əzələnin yığılmasına səbəb olur. Elektrolit vəzifəsini bu halda əzələ toxumalarındakı maye görmüşdür. Buradan da elektrik cərəyanı mənbəyi kimi istifadə edilən elementləri ümumiləşdirərək *qalvanik elementlər* adlandırmışlar.

İlk qalvanik element italyan alimi Volta tərəfindən tərtib edilmişdir. Element 10%-li sulfat turşusu ilə hopdurulmuş mahud parçası vasitəsilə bir-birindən ayrılan sink və mis lövhələrindən ibarətdir (şəkil 10.2).

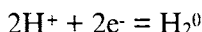


Şəkil 10.2. Volta elementinin sxemi

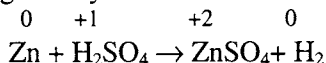
Sink və sulfat turşusu sərhədində aşağıdakı proses gedir:



Sink ionları məhlula keçdikcə əmələ gələn artıq elektronların hesabına metal mənfi yüklənir. Digər tərəfdən, sulfat turşusunun dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn hidrogen ionlarının mis üzərində toplanması onun müsbət yüklənməsinə səbəb olur. Dövrə qapandıqda elektronlar sinkdən misə keçərək adsorbsiya olunmuş hidrogen ionlarını reduksiya edir və beləliklə, elektrod üzərində sərbəst hidrogen toplanır:

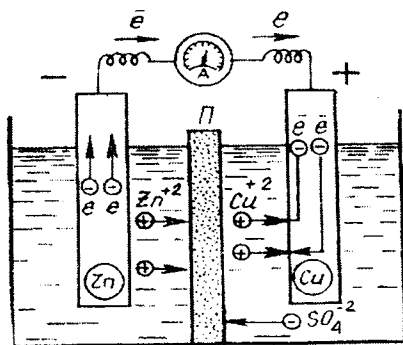


Hər iki elektrod üzərində gedən proses ümumi şəkildə sinkin həll olmasından və hidrogenin ayrılmasından ibarətdir:



Mis elektrodu üzərində hidrogen çoxaldıqca elektrodlar arasındakı potensiallar fərqi tədricən azalır və elementin elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.) 1,1 voltan 0,77 volta düşür. Bu isə dövrdə elektrik cərəyanının zəifləməsinə səbəb olur.

Yakobi-Daniyel və ya mis-sink qalvanik elementi nəzərdən keçirək. Sink-sulfat və mis-sulfat məhlullarına müvafiq olaraq sink və mis lövhələri daxil edilir. Məhlullar bir-birindən məsaməli arakəsmə vasitəsilə ayrılır. Sink daha fəal metal olduğu üçün məhlula sink ionları göndərir, mis elektrodu üzərində isə mis ionları toplanır. Beləliklə, sink mənfi, mis isə müsbət elektrod vəzifəsini görür (şəkil 10.3).

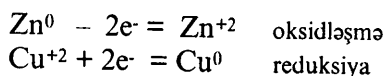


Şəkil 10.3. Mis-sink qalvanik elementinin sxemi

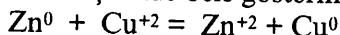
Dövrə qapandıqda elektronlar sinkdən misə keçərək mis ionlarını neytrallaşdırır. Beləliklə, sink həll olduqca mis elektrodu üzərində sərbəst mis toplanır. Məhlulda mis ionlarının sayı azaldıqca, artıq qalan SO_4^{2-} ionları arakəsmədən sola, sink ionları isə soldan sağa keçir və beləliklə məhlulların elektroneytrallığı pozulmur, yəni kation və anionların nisbəti dəyişmir. Fərq ondadır ki, məhlulda tədricən azalan mis ionlarını sink ionları əvəz edir (hər hansı ionun yalnız bir tərəfdə toplanması, prosesin dayanmasına səbəb ola bilər). Qalvanik elementin işi sink metalının tam həll olmasına, yaxud mis-sulfat məhlulunun tamamilə sərf edilməsinə qədər davam edir.

Prosesin müəyyən mərhələsində elektrik cərəyanının istiqamətini əks tərəfə yönəltməklə elementi ilk vəziyyətinə qaytarmaq olar. Odur ki, Volta elementindən fərqli olaraq Cu – Zn qalvanik elementində gedən proses dönəndir.

Elektronların sinkdən misə keçməsi dövrədə elektrik cərəyanının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Elektrodlar üzərində aşağıdakı proseslər gedir:

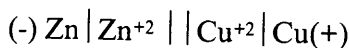


Hər iki prosesi ümumi şəkildə belə göstərmək olar:



Üzərində oksidləşmə prosesi gedən elektrod–anod, reduksiya prosesi gedən elektrod isə katod adlanır. Buna görə də elektrolizdən fərqli olaraq, qalvanik elementlərdə anod mənfi elektrod, katod isə müsbət elektrod hesab edilir. Çünki elektronların hərəkət istiqaməti şərti olaraq anoddan katoda doğru qəbul edilmişdir. Cu – Zn qalvanik elementində mis əvəzinə qrafit də tətbiq etmək olar.

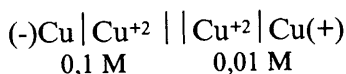
Qalvanik elementləri elektrokimyəvi sxem şəklində göstərmək qəbul edilmişdir. Cu – Zn qalvanik elementi belə göstərilir:



Şaquli xətlər məhlul ilə elektrodlar arasındakı ayrılma səthini, qoşa xətt isə məsələli arakəsməni ifadə edir.

Qalvanik elementlər müxtəlif olur. Qalvanik elementlərdə eyni elektrod və müxtəlif qatılıqlı məhlul götürməklə də lazım olan potensiallar fərqlini yaratmaq mümkündür. Qalvanik element bu halda qatılıq elementi adlanır. Belə elementlərdən məhluldakı ionların

qatılığını ölçmək üçün istifadə edirlər. Qatılıq elementlərində mənfi elektrod vəzifəsini duru məhlula daxil edilmiş metal görür. Bu elementlərdə eyni elektrodlar qatılıqları müxtəlif olan öz duzu məhluluna daxil edilir. Məsələn, mis elektrodlar 0,1 M və 0,01 M mis 2-sulfat məhluluna daxil edildikdə yaranan qatılıq elementinin elektrokimyəvi sxemi aşağıdakı kimi yazılır:



Aydındır ki, duru məhlula daxil edilən mis anod ($\text{Cu}^0 - 2e = \text{Cu}^{+2}$), qatı məhlula daxil edilən mis elektrod katod ($\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0$) rolunu oynayır. Belə elementlər məhlulların qatılıqları bərabərləşənə qədər işləyə bilər. Qatılıqlar bərabərləşdikdə anoddan katoda elektron axını kəsilir və nəticədə elementin işi dayanır.

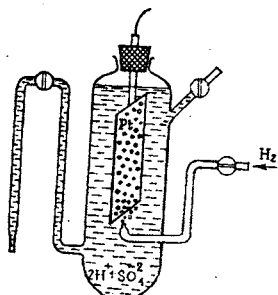
10.3. Standart elektrod potensialı

Təklidə götürülmüş elektrodun potensialını təyin etmək mümkün olmadığından təcrübədə onu başqa bir elektroda görə ölçürlər. Bu məqsədlə, adətən, standart hidrogen elektrodundan istifadə edilir ki, bunun da potensialı şərti olaraq sıfır qəbul olunur.

Hidrogen elektrodu üzərinə elektrolitik üsulla platin təbəqəsi çəkilmiş (metalın səthini artırmaq üçün) platin lövhəsindən ibarətdir. Elektrod sulfat turşusunun 1M məhluluna daxil edilir (belə məhlulda hidrogen ionlarının fəallığı 1mol/l) və temperaturdan asılı olmayaraq məhluldan 1 atm. təzyiq altında hidrogen keçirilir (şəkil 10.4).

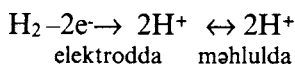
Hidrogenin müəyyən hissəsi platin tərəfindən udulur və beləliklə, elektrod sanki hidrogendən hazırlanmış olur. Adsorbsiya olunmuş hidrogenin bir qismi atomar hala keçir və platinin səthində tarazlıq yaranır: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$

Hidrogen atomlarının ionlaşması ($\text{H}^0 - 1e = \text{H}^+$) nəticəsində platinin səthi mənfi yüklənir. Sulfat turşusuna daxil edilmiş hidrogen elektrodu



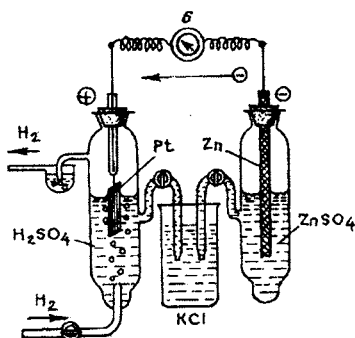
Şəkil 10.4. Hidrogen elektrodunun sxemi

səthindəki ionlarla məhluldakı hidrogen ionları arasında dinamik tarazlıq yaranır:



Beləliklə, fəal metallar məhlula müsbət ion göndərirdiyi kimi, hidrogen atomu da ionlaşır və məhlula müsbət hidrogen ionları keçir və elektron ayrılır. Odur ki, hidrogen elektrodu özünü metal kimi aparır və nəticədə məhlul müsbət, elektrod isə mənfi yüklənir. Hidrogen elektrodu H^+/H_2 , Pt sxemi şəklində göstərilir.

Hər hansı metalın potensialını ölçmək üçün həmin metal öz duzunun molyar məhluluna daxil edilir və onunla hidrogen elektrodu arasında qalvanik element düzəldilir (şəkil 10.5).



Şəkil 10.5 Sinkin standart elektrod potensialını ölçmək üçün tərtib edilmiş qalvanik elementin sxemi.

Belə qalvanik elementdə 25°C-də voltlarla ölçülmüş potensiallar fərqi (elementin e.h.q.) qiymətcə həmin metalın nisbi elektrod potensialından ibarət olur. Buna standart elektrod potensialı (normal elektrod potensialı) deyilir və $E^0_{H^+/H^0} = 0$ qəbul edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, metal fəal olduqda, əmələ gələn elektronların sayı hidrogen elektroduna nisbətən çox olur və elektronlar metaldan hidrogen elektroduna keçir. Bu halda metalın standart elektrod potensialı mənfi işarə ilə göstərilir. Metal az fəal olduqda isə elektronlar hidrogen elektrodundan metala keçdiyindən potensialın qiyməti müsbət işarə ilə göstərilir. Deyilənləri ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar:

1. Metal fəaldır:

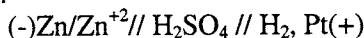
$$E^0_{Me^{+2}/Me} < E^0_{H^+/H^0}; E^0_{H^+/H^0} - E^0_{Me^{+2}/Me} = 0 - E^0_{Me^{+2}/Me} = -E^0_{Me^{+2}/Me}$$

2. Metal az fəaldır:

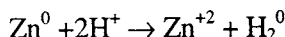
$$E^0_{Me^{+2}/Me} > E^0_{H^+/H^0}; E^0_{Me^{+2}/Me} - E^0_{H^+/H^0} = E^0_{Me^{+2}/Me} - 0 = E^0_{Me^{+2}/Me}$$

Sink və mis metallarından standart elektrod potensiallarını ölçmək üçün düzəldilmiş qalvanik elementlərin sxemi və gedən elektrokimyəvi proseslər aşağıdakı kimi göstərilir:

1. Sink və hidrogen elektrodundan ibarət olan qalvanik elementin elektrokimyəvi sxemi:



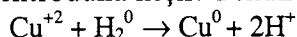
Bu sistem üçün $E^0_{Zn^{+2}/Zn} = 0,76$ V. Elektronlar xarici dövrə ilə sinkdən hidrogen elektroduna keçir. Reaksiya aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



2. Mis elektrodu hidrogen elektrodu ilə birləşdirildikdə alınan qalvanik elementin elektrokimyəvi sxemi:



$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ V. Bu halda elektronlar xarici dövrə ilə hidrogen elektrodundan mis elektroduna keçir. Yekun reaksiya belə yazılır:



Aydın ki, hidrogen elektroduna elektron göndərən elektrodların standart elektrod potensialları mənfi, hidrogen

elektrodundan elektron qəbul edən elektrodların standart elektrod potensialları müsbət olur.

Metalların standart elektrod potensialı 10.1-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 10.1

Metalların standart elektrod potensialları

Elektrod	Elektrod prosesi	E^0_{298} , V
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,05
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- \leftrightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Rb}^+/\text{R.b}$	$\text{Rb}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,92
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cs}$	-2,92
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,36
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,34
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	0,79
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	0,80
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}$	1,50

Cədvəldən istifadə edərək qalvanik elementin e.h.q.-ni hesablamaq olar. Qalvanik elementin işləməsi zamanı yaranan elektrod potensialları fərqi onun elektrik hərəkət qüvvəsi deyilir. E.h.q.-nin qiyməti katod və anodun potensialları fərqi bərabərdir: $e.h.q. = E^0_K - E^0_A$. Misal olaraq, mis-sink qalvanik elementinin e.h.q.-ni hesablayaq:

$$e.h.q. = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Elementin e.h.q.-si bu halda standart elektrod potensialların qiymətinə əsasən hesablanmışdır. Yəni metallar öz duzlarının ehtəvatlarına daxil edilmişdir ki, məhluldakı metal ionlarının fəallığı $a=1$ mol/l olsun. Metal, qatılığı göstərilən qatılıqdan fərqli olan məhlulə daxil edildikdə metalın potensialı qiymətcə onun standart elektrod potensialından fərqli olacaqdır. Elektrod potensialı Nernst tənliyinə əsasən hesablanır:

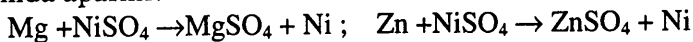
$$E_{Mc} = E^0_{Me} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$$

burada: E_{Mc} – metalın istənilən qatılıqlı məhluldakı elektrod potensialı, E^0_{Me} – metalın standart elektrod potensialı, n – metal ionunun yükü, F – Faradey ədədi, T – mütləq temperatur, R – universal qaz sabiti, $C_{Me^{n+}}$ isə metal ionların molyar qatılığıdır.

Tənlikdə R , F və T -nin (298⁰K) qiymətini yerinə yazsaq və natural loqarifmi onluq loqarifm ilə əvəz etsək (keçid əmsalı = 2,3) Nernst düsturunun sadələşmiş şəklə alınar:

$$E_{Mc} = E^0_{Me} + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,3}{n \cdot 96494} \cdot \lg C_{Me^{n+}} = E^0_{Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

Standart elektrod potensiallarının qiymətindən istifadə edərək bu və ya digər əvəzetmə reaksiyalarından hansının daha intensiv getməsi haqqında irəlicədən fikir yürütmək olar. Bu məqsədlə reaksiyaların e.h.q.-ni müqayisə etmək lazımdır. Tutaq ki, əvəzetmə reaksiyaları maqnezium ilə nikel 2-sulfat və ya sink ilə nikel 2-sulfat məhlulu arasında aparılır:



Maqnezium, sink və nikelin standart elektrod potensialları uyğun olaraq – 2,36 V, – 0,76 V və – 0,25 V-dur.

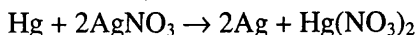
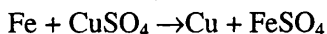
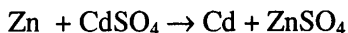
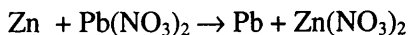
$$\text{I halda e.h.q} = -0,25 - (-2,36) = 2,11 \text{ V}$$

$$\text{II halda e.h.q} = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ V}$$

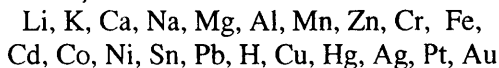
İkinci reaksiyanın e.h.q-si dörd dəfə kiçik olduğundan proses nisbətən zəif gedəcəkdir.

10.4. Metalların gərginlik sırası

Metalların əsas xassələrindən biri onların valent elektronlarını asan vermələridir. Lakin bu xassə bütün metallarda eyni dərəcədə müşahidə edilmir. Bu isə onların fəallığının müxtəlif olması ilə əlaqədardır. Metalların fəallığını məhlulda müqayisə etmək üçün əvəzetmə reaksiyalarından istifadə etmək olar:



Bu tip reaksiyaları öyrənərək rus alimi N.N.Beketov 1865-ci ildə metalları onların fəallığının azalması istiqamətində bir sıraya düzmüş və onu sıxışdırıcı sıra adlandırmışdır. Hazırda bu sıraya *metalların elektrokimyəvi gərginlik sırası* deyilir. Bu sıra bəzən metalların standart elektrod potensialları sırası da adlanır. Sırada metallar standart elektrod potensiallarının (cədvəl 10.1) artması ardıcılığı ilə düzülmüşdür:



Metalların gərginlik sırası hidrogenə qədər və hidrogendən sonra yerləşən metallardan ibarətdir. Hidrogendən əvvəl yerləşən metalların standart elektrod potensialları mənfi, sonra yerləşən metalların standart elektrod potensialları isə müsbət kəmiyyətdir. Gərginlik sırasına əsasən metalların kimyəvi xassələri aşağıdakı kimi xarakterizə edilir:

1. Gərginlik sırasında metal nə qədər solda yerləşirsə, o qədər fəal reduksiyaedici olur.

2. Sırada suyu parçalamayan hər bir metal özündən sonra gələn metalları duzlarının məhlullarından çıxarır.

3. Gərginlik sırasında hidrogendən əvvəl yerləşən metallar, anionu oksidləşdirici olmayan duru turşulardan hidrogeni çıxarır.

4. Gərginlik sırasında sağdan sola getdikcə, yəni metalların normal elektrod potensialının qiyməti kiçildikcə onların kimyəvi fəallığı artır; ion halında isə reduksiya olunması çətinləşir.

5. Gərginlik sırasında hər hansı iki metal arasındakı potensiallar fərqi nə qədər çox olsa, onlardan düzəldilmiş qalvanik elementin e.h.q.-si də böyük olar.

Bu sıradan istifadə edərək elektroliz zamanı metal ionlarının reduksiya olunma ardıcılığını müəyyən etmək mümkündür.

Gərginlik sırası metalların kimyəvi fəallığını yalnız su mühitində gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında xarakterizə edir. Odur ki, metalların gərginlik sırasındakı kimyəvi fəallığı, onların dövrü sistemdəki vəziyyəti ilə bəzən uyğun gəlmir. Standart elektrod potensialının qiymətinə görə litium ($E^0 = -3,5V$) seziuma ($E^0 = -2,92V$) nisbətən fəal olduğu halda, dövrü sistemdəki vəziyyətinə görə ondan az fəaldır. İlk baxışda nəzərə çarpan bu uyğunsuzluq belə izah edilir. Metalların kimyəvi fəallığını –reduksiyaedici xassəsini onların dövrü sistemdəki vəziyyəti ilə müqayisə etdikdə atomun ionlaşma enerjisi əsas götürülür. Həqiqətən də məsələn, IA qrupunda litiumdan seziuma getdikcə elementlərin atom radiusu artdığı üçün valent elektronunun nüvə ilə əlaqəsi zəifləyir və bununla əlaqədar olaraq ionlaşma enerjisi azalır. Odur ki, Li – Fr sırasında metalların kimyəvi fəallığı tədricən artır. Metalların kimyəvi fəallığı onların gərginlik sırasında tutduqları yerə görə müqayisə etdikdə isə, metalın bərk haldan hidratlaşmış ion şəklinə keçməsi üçün görülməli iş əsas götürülür ki, bu da üç amilin cəmindən ibarətdir: sublimasiya (metalın kristal haldan sərbəst atomlara çevrilməsi) enerjisi, sərbəst metal atomlarının ionlaşma enerjisi və əmələ gələn ionların hidratlaşma enerjisi. Litium və seziyum ionları birvalentlidir, lakin radiusları müxtəlifdir. Litium ionunun həcmi kiçik olduğu üçün o, su molekullarını daha böyük qüvvə ilə cəzb edir və buna görə də hidratlaşma enerjisi (-515 kC/atom) daha çoxdur. Bu isə Li^+/Li sisteminin elektrod potensialının daha böyük mənfi qiymət almasına səbəb olur. Nəzərdən keçirilən çevrilmələr prosesində sublimasiya və ionlaşma – endotermik, hidratlaşma isə ekzotermik prosesdir. Nəticə etibarilə sərf edilən ümumi enerji miqdarı kiçik olduğca gərginlik sırasında metal hidrogendən daha əvvəl yerləşir.

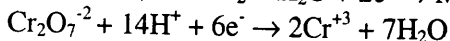
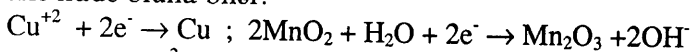
Bu enerji miqdarı litium üçün ən kiçik olduğundan o, gərginlik sırasında birinci yurdə durur.

Beləliklə, gərginlik sırası metalların kimyəvi xassələrini hərtərəfli əhatə etmir. O, metal-metal ionu kimi elektrokimyəvi sistemlərin yalnız oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətini konkret şəraitdə təsvir edir. Çünki bu sırada göstərilən qiymətlər 25°C-də metal ionlarının məhluldakı qatılığının (fəallığının) vahidə (1 mol/l) bərabər olduğu hala aiddir.

10.5. Polyarlaşma

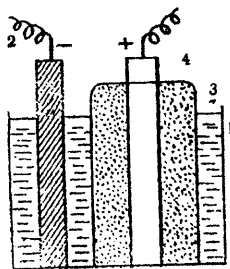
Qalvanik elementin iş prosesində anodun və katodun potensialı dəyişir. Ümumi şəkildə bu hadisəyə *elementin polyarlaşması deyilir*. Potensialın qiymətcə mənfi tərəfə dəyişməsi katod polyarlaşması, müsbət tərəfə dəyişməsi isə anod polyarlaşması adlanır. Məsələn, mis-sink qalvanik elementində sinkin həll olması nəticəsində elektrodda (anodda) çoxlu sink ionlarının toplanması sinkin potensialını artırır. Mis elektrodu yanında isə mis ionlarının reduksiya olunması nəticəsində onların qatılığı azalır və katodda artıq elektron toplandığı üçün elektrodun potensialı kiçilir. Məhlulda ionların qatılığının artması və ya azalması hesabına potensialın dəyişməsinə qatılıq polyarlaşması deyilir. Elektrodun təbiətinin dəyişməsi ilə baş verən polyarlaşma növü isə kimyəvi polyarlaşma adlanır. Məsələn, Volta elementində mis elektrodunun səthində hidrogenin toplanması nəticəsində o, özünü hidrogen elektrodu kimi aparır və buna görə də elementin e.h.q.-si arasıkəsilmədən azalır. Ümumiyyətlə, polyarlaşma nəticəsində elementin e.h.q.-nin qiyməti həmişə onun nəzəri olaraq hesablanmış qiymətindən kiçik olur.

Təcrübədə katod polyarlaşmasına daha çox təsadüf edilir. Bunun qarşısını almaq üçün depolyarizator adlanan müxtəlif oksidləşdiricilərdən istifadə olunur. Məsələn, Cu^{2+} ionları (mis-sink elementində), MnO_2 (manqan-sink elementində), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Qrene elementində) depolyarizator vəzifəsini görür. Proses aşağıdakı tənliklərlə ifadə oluna bilər:



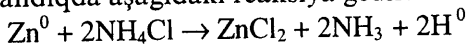
Polyarlaşma və depolyarlaşma metalların korroziyası prosesində mühüm rol oynayır. Polyarlaşmayan elementlərdən Leklanşe elementini (Mn - Zn) göstərmək olar (şəkil 10.6).

Element NH_4Cl məhluluna (1) daxil edilmiş sink (2) və içərisində MnO_2 olan kətan kisədə (3) yerləşdirilmiş kömür (4) elektrodndan ibarətdir. Manqan 4-oksid depolyarizator kimi tətbiq edilir. Elementin e.h.q.-si 1,5 V-dur.

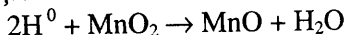


Şəkil 10.6 Leklanşe elementinin sxemi

Dövrə qapandıqda aşağıdakı reaksiya gedir:



Azad olan elektronlar xarici dövrə vasitəsilə sinkdən kömürə keçir. Hidrogen ionlarının reduksiyası nəticəsində əmələ gələn hidrogen atomları depolyarizatorla reaksiyaya daxil olur və beləliklə polyarlaşmanın qarşısı alınır.



Depolyarizator bərk olduğundan sonuncu proses nisbətən yavaş gedir. Odur ki, element uzun müddət işlədikdə az da olsa polyarlaşma baş verir. Dövrəni açıqda hidrogen atomları tam sərf edilir və elementin e.h.q.-si bərpa olunur. Buna görə də belə elementlərdən fasilə ilə istifadə edilir. Zəng cihazlarında, cib fənərlərində, səhra telefon aparatlarında belə elementlər tətbiq edilir. Ammonium-xlorid məhlulu ilə hopdurulmuş ağac kəpəyi götürdükdə, qalvanik element «quru» element adlanır. «Quru» elementlərdə manqan 4-oksidlə yanaşı Ag_2O və HgO depolyarizatorlar da işlədilir.

10.6. Yanacaq elementləri

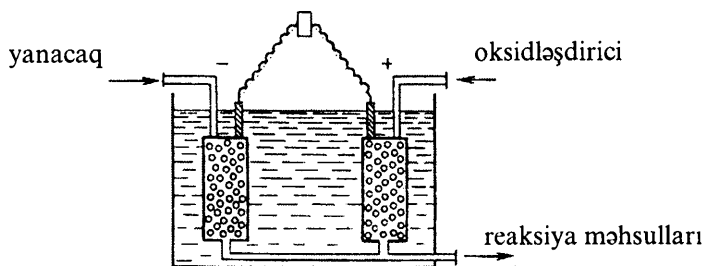
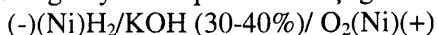
Elektrik cərəyanının kimyəvi mənbələrinin xüsusi növü yanacaq elementləridir. Bu elementlərdə yanacağın yanma reaksiyasının kimyəvi enerjisi, bilavasitə elektrik enerjisinə çevrilir və elementin faydalı iş

əmsalı 80%-dən çox olur. Yanacaq elementlərində bir qayda olaraq maye və ya qaz yanacaqları işlədilir. Maye yanacaqlardan ən əlverişlisi metil və etil spirtləri, formaldehid və hidrazindir. Qaz yanacaqlarından hidrogeni, karbon -monooksidi, benzin buxarını, etileni, butanı və başqa qaz halında karbohidrogenləri göstərmək olar.

Yanacaq elementlərində oksidləşdirici kimi hava və ya oksigen, bəzi hallarda isə xlor, yaxud brom tətbiq edilir. Elektrolit kimi turşu və ya qələvi məhlullarından, əridilmiş karbonatlardan, hidroksidlərdən və nəhayət çətin əriyən bərk elektrolitlərdən (məsələn, ZrO_2 ilə CaO qarışığından) istifadə olunur.

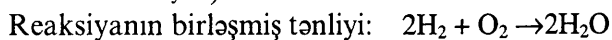
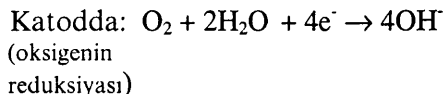
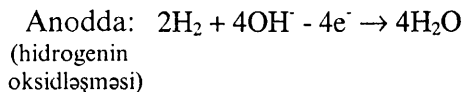
Hazırda ən çox işlədilən hidrogen-oksigen yanacaq elementidir (şəkil 10.7). Bu elementdə elektrod funksiyasını kiçik məsaməli kömür və ya nikel yerinə yetirir. Elektrolit kimi kalium-hidroksid məhlulundan istifadə olunur.

Hidrogen-oksigen yanacaq elementi aşağıdakı sxemlə ifadə olunur:



Şəkil 10.7. Yanacaq elementinin sxemi

Element atmosfer təzyiqində və $50-70^{\circ}C$ -də işləyir. Elektrodlarda aşağıdakı proseslər gedir:



Beləliklə, göstərilən elementin işi suyun elektrolizinin əks prosesindən ibarətdir.

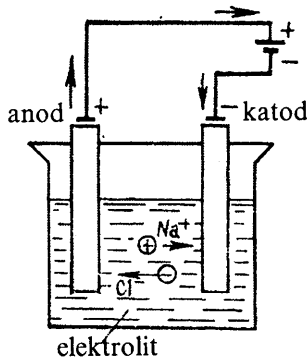
Elektrolit məhlulunun tərkibindən asılı olmayaraq, hidrogen-oksigen elementinin e.h.q.-nin nəzəri qiyməti 25°C -də $1,23\text{V}$ -a bərabərdir. Elementin boşalması prosesində cərəyanın elektrodlardakı sıxlığından asılı olaraq gərginlik $0,7-0,9\text{ V}$ intervalında qalır. Yanacaq elementinin effektiv işini təmin etmək üçün elektrodların səthinə katalizator çəkilir. Hidrogen elektrodu üçün katalizator kimi platin metalları, oksigen elektrodu üçün isə Co, Al və ya Fe, Mn və Ag metallarının qarışığı tətbiq edilir.

Yanacağın istifadə olunma əmsalının böyük olması, elementin fasiləsiz işləmə qabiliyyəti və başqa üstünlükləri yanacaq elementlərinin daha geniş tətbiq olunmasına imkan verir. Hazırda yanacaq elementlərindən kosmik gəmilərdə və süni peyklərdə istifadə olunur.

10.7. Elektroliz

Əridilmiş və ya məhlul halında elektrolitdən sabit elektrik cərəyanı keçdikdə, elektrodlarda gedən oksidləşmə-reduksiya nəticəsində maddələrin ayrılması prosesinə *elektroliz* deyilir. Elektroliz nəticəsində elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir.

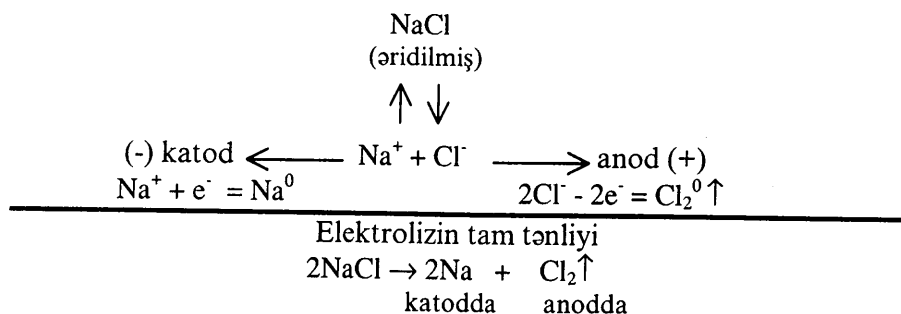
Elektroliz prosesini aparmaq üçün əridilmiş və ya məhlul halında elektrolitə elektrodlar daxil edilir və onlar sabit elektrik cərəyanı mənbəyi ilə birləşdirilir (şəkil 10.8). Dövrə qapandıqda ionların elektron



Şəkil 10.8. NaCl ərintisinin elektrolizi sxemi

nizamsız hərəkəti müəyyən istiqamət alır. Müsbət ionlar katoda, mənfi ionlar isə anoda doğru hərəkət edərək yüksüzləşir və neytral atomlara, molekulara çevrilir. Nəticə etibarilə katodda reduksiya, anodda isə oksidləşmə prosesləri gedir. Beləliklə, elektrolizin mahiyyəti elektrik enerjisi hesabına əldə edilən kimyəvi reaksiyalardır.

Elektrolit əridilmiş halda elektroliz edildikdə, katodda kation, anodda isə anion yüksüzləşir. Prosesi natrium-xloridin elektrolizi misalında nəzərdən keçirək:



Elektrolitlərin suda məhlullarının elektrolizi mürəkkəbdir. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, məhlulda elektrolit ionları ilə yanaşı su molekulaları da vardır. Elektroliz zamanı katodda suyun reduksiyası, anodda isə suyun oksidləşməsi baş verə bilər. Katod və anodda hansı prosesin baş verməsi elektrod potensialının qiymətindən asılıdır. Anodda ilk növbədə standart elektrod potensialı 1,5 V-dan artıq olmayan Cl^- , Br^- , CN^- , S^{2-} kimi oksigensiz ionlar yüksüzləşir. Anionlar oksigenli olduqda (məsələn, NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) və ya flüorid ionundan ibarət olduqda, anodda suyun OH^- ionları yüksüzləşir.

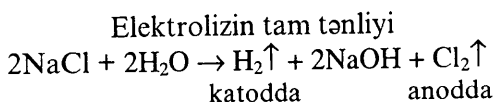
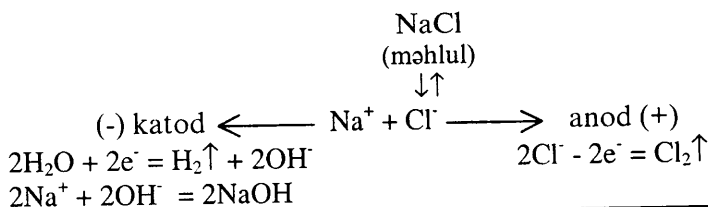
Anodda oksidləşmə ardıcılığı S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} sırasında soldan sağa doğru çətinləşir.

Katodda metal və ya su molekulalarının hansının əvvəlcə yüksüzləşməsi metalın standart elektrod potensialının qiymətindən, başqa sözlə, onların gərginlik sırasındakı vəziyyətindən asılıdır. Metalın normal elektrod potensialının qiyməti kiçik olduqca onun ionlarının reduksiya olunması çətinləşir. Bu cəhətdən üç hal mümkündür.

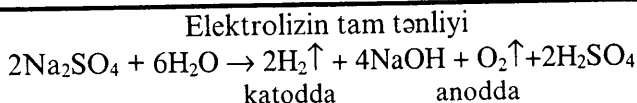
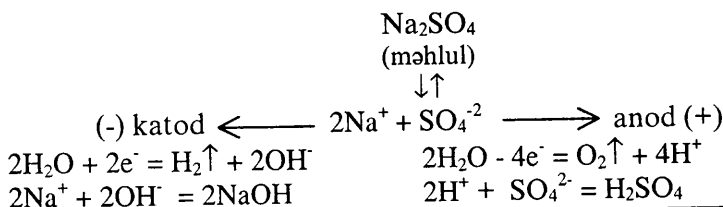
1. Gərginlik sırasında litiumdan alüminiuma qədər (alüminiumda daxil olmaqla) yerləşən metalların duzlarının suda məhlullarını elektroliz etdikdə katodda suyun molekulaları reduksiya olunur və

nəticədə hidrogen ayrılır. Hidrogen ionları neytrallaşdıqca suyun yeni molekulları dissosiasiya edir və məhlul katod yanında qələvi xassəli olur.

Reaksiyanın getməsi üçün tələb olunan potensialın qiyməti $-0,4V$ -dur ki, bu da natrium ionunun reduksiya olunması üçün lazım olan potensialdan ($-2,71 V$) azdır. Odur ki, katodda yalnız hidrogen ionları reduksiya olunur. Misal olaraq, natrium-xlorid məhlulunun elektrolizinin sxemini nəzərdən keçirək.



Anion oksigenli olduqda natrium-sulfat məhlulu misalında elektroliz prosesi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Beləliklə, fəal metalların oksigenli turşularla əmələ gətirdikləri duzların məhlullarını elektroliz etdikdə əslində suyun elektrolizi gedir.

2. Gərginlik sırasında alüminium ilə hidrogen arasında yerləşən metalların duzlarının məhlullarını elektroliz etdikdə, katodda eyni vaxtda həm hidrogen ionları, həm də metal ionları reduksiya olunur.

3. Gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşən metalların duzlarının məhlullarını elektroliz etdikdə katodda həmin metalların ionları yüksüzləşir. Əgər məhlulda müxtəlif metal kationları iştirak edərsə, onların katodda reduksiya olunma ardıcılığı standart elektrod potensiallarının azalması istiqamətində gedir. Məsələn, Cu^{2+} , Fe^{2+} və Mg^{2+} ionlarının qarışığında əvvəl mis ionları ($E_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34\text{V}$), sonra dəmir ionları ($E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44\text{V}$), nəhayət maqnezium ionları ($E_{\text{Mg}^{2+}}^0 = -2,36\text{V}$) reduksiya olunur.

Yuxarıda deyilənləri sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:

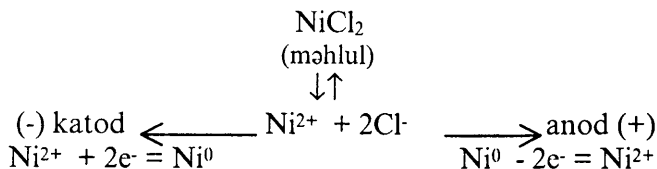
Metalların standart elektrod potensialları sırası

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
-3,04			-2,71	-1,66			-0,74			-0,14			0,0	0,34		0,80		1,50

Katodda kationların reduksiyası sırası

Li^+ K^+ Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}	Mn^{2+} Zn^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+}	Cu^{2+} Hg^{2+} Ag^+ Au^{3+}
çətin yüksüzləşən kationlar	bu kationların məhlullarının elektrolizində	asan yüksüzləşən ionlar
yalnız H_2 ayrılır	həm metal, həm də H_2 ayrılır	yalnız metal ayrılır

Elektroliz prosesində həll olan və həll olmayan anodlar tətbiq edilir. Həll olan anodlar elektroliz prosesində ion şəklində tədricən məhlula keçir. Misal olaraq nikel anod olduqda nikel 2-xlorid məhlulunun elektrolizinin sxemini nəzərdən keçirək:



Həll olan anodlardan metalların təmizlənməsində, bir metalın səthinin başqa metalla örtülməsində istifadə olunur. Metalların səthində örtük təbəqəsi alınması üsuluna *galvanostegiya* deyilir.

Elektroliz prosesi ilə tanış olduqca müəyyən olur ki, anodun aldığı elektronlar katoda keçir və onların sayı zaman vahidində katodun verdiyi elektronların sayına bərabər olur. Cərəyanın bilavasitə məhluldan keçmiş olduğunu təsəvvür etsək, bu halda elektronlar xarici dövrədə həmin istiqamətdə hərəkət edəcək. Odur ki, elektrolitlərin elektrikkeçirmə qabiliyyəti haqqında danışmaq olar. Məhlulların elektrikkeçirmə qabiliyyəti ilk növbədə ionların qatılığından asılıdır. İonların qatılığı çox olduqca məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyəti artır.

Elektrikkeçirmə qabiliyyətinə təsir edən ikinci amil ionların yüküdür. Aydındır ki, eyni şəraitdə ikiyüklü ionlar biryüklü ionlara nisbətən çox elektrik keçirir. Odur ki, məhlulların elektrikkeçirmə qabiliyyətini müqayisə etdikdə onların normal məhlulları götürülür. Bu halda maddənin ekvivalent miqdarı götürüldüyü üçün ionun elektrik yükünün böyüklüyü, onun sayca az olması ilə ödənilir.

Məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyətinə təsir edən üçüncü amil ionların mütəhərrikiyidir. İonların sürəti böyük olduqca, zaman vahidi ərzində elektrodlarda yüksüzləşən ionların sayı da çox olur. Bu isə məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyətini artırır. Məsələn, başqa ionlara nisbətən OH^- ionlarının sürəti üç dəfə, H^+ ionlarının sürəti isə beş dəfə artıqdır. Buna görə də qüvvətli turşu və əsasların eyni qatılıqlı normal məhlulları, duzların məhlullarına nisbətən elektriki daha yaxşı keçirir. Bu səbəbdən də saf suyu elektroliz etdikdə, onun elektrikkeçirmə qabiliyyətini artırmaq üçün suya bir qədər turşu və ya qələvi məhlulu əlavə edirlər.

İonların sürətinin kiçik olması onların hidratlaşmasından irəli gəlir. Hidratlaşmış ionlar ağırlaşdığı üçün onların sürəti azalır. Nəhayət, temperatur yüksəldikdə ionların mütəhərrikiyi artır və bu da məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyətini çoxaldır.

Elektroliz qanunları. Elektroliz sahəsində aparılan təcrübələrlə sübut edilmişdir ki, birvalentli ionun yüksüzləşməsi üçün $1,602 \cdot 10^{-19}$ Kl elementar elektrik yükü sərf edilməlidir. Bir molda olan ionların sayı Avogadro ədədinə bərabər olduğundan hidrogen-xloridin elektrolizi misalında bir mol-atom hidrogenin və ya bir mol-atom xlorun ayrılması üçün $1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \approx 96500$ Kl elektrik yükü sərf edilməlidir. Bu ədədə Faradey ədədi (F) adı verilmişdir.

Məlumdur ki, birvalentli atomun kütləsi onun ekvivalent kütləsinə bərabərdir. Deməli, məhluldan 96500 Kl elektrik yükü keçdikdə elektrodlar üzərində bir mol.ekv. birvalentli ion neytrallaşacaqdır (aydındır ki, ion ikivalentli olduqda 2 dəfə, üçvalentli olduqda 3 dəfə çox elektrik yükü sərf edilməlidir).

Təcrübədə əldə edilən bu nəticələri yekunlaşdıraraq ingilis alimi M.Faradey XIX əsrin 30-cu illərində elektrolizin iki qanununu müəyyən etmişdir.

1. *Elektroliz zamanı elektrodlarda ayrılan maddənin miqdarı elektrolitdən keçən elektrik yükünün miqdarı ilə düz mütənasibdir:*

$$m = k Q$$

burada : m – elektrodlarda toplanan maddənin qramlarla kütləsi, k – mütənasiblik əmsalı, Q isə məhluldan keçən elektrik yükünün kulonlarla miqlarıdır.

$$Q = I t \text{ olduğundan } m = k I t \text{ olar.}$$

burada: I -amperlərlə cərəyan şiddəti, t isə saniyələrlə elektrolizin müddətidir. $Q = 1 \text{ Kl}$ olduqda, $m = k$ olar. Deməli, mütənasiblik əmsalı k məhluldan 1 Kl yük keçdikdə elektrod üzərində toplanan maddənin kütləsinə bərabərdir.

2. *Müxtəlif maddələrin elektrolizi zamanı eyni miqdarda elektrik yükü elektrodlar üzərində ekvivalent miqdarda maddə ayırır.* Buradan belə nəticə çıxır ki, maddənin 1 mol ekvivalent miqdarını katodda reduksiya etmək və anodda oksidləşdirmək üçün elektrolitdən 96500 Kl yük keçməlidir.

Hər iki qanun ümumi şəkildə riyazi olaraq belə ifadə olunur:

$$m = kQ = \frac{E \cdot Q}{F} = E \frac{It}{F}$$

burada: E – kimyəvi ekvivalent, K isə elektrokimyəvi ekvivalentdir. Elektrokimyəvi ekvivalent kimyəvi ekvivalentin Faradey ədədinə olan nisbətini ifadə edir.

$$It = 1 \text{ Kl olduqda } m = \frac{E}{96500} \text{ olar.}$$

Beləliklə, elektrokimyəvi ekvivalent elektrolitdən 1 Kl elektrik yükü keçdikdə elektrodlar üzərində ayrılan maddənin miqdarını göstərir. Bu miqdar cüzi olduğundan təcrübədə texniki elektrokimyəvi ekvivalentdən istifadə olunur. Bu isə elektrolitdən 3600 Kl elektrik yükü keçdikdə ayrılan maddənin kiloqramlarla miqdarını göstərir.

Məlumdur ki, cərəyan şiddəti 1 A olduqda, naqıldən 1 Kl elektrik yükü keçir:

$$1A = \frac{1Kl}{san} \quad \text{və ya } 1 Kl = 1A \cdot san$$

Texniki elektrokimyəvi ekvivalentdən istifadə etdikdə saniyə əvəzinə saat götürülür:

$$1A \cdot 1 \text{ saat} = 3600 A \cdot san = 3600 Kl$$

Ekvivalent miqdarda maddənin toplanması üçün elektrolitdən 96500 Kl elektrik yükü və ya 26,8 A saat cərəyan keçməlidir. Alınan qiymətə əsasən Faradey qanununun riyazi ifadəsi bu şəkllə düşər:

$$m = \frac{EIt}{26,8A \cdot saat}$$

Elektroliz zamanı bir çox hallarda elektrodlar üzərində az maddə toplanır ki, bu da proses nəticəsində hidrogenin ayrılması, alınan maddələrin elektrodun materialı və ya elektrolitlə qarşılıqlı təsirdə olması ilə izah edilir. Bununla əlaqədar olaraq «cərəyana görə çıxım» anlayışı qəbul edilmişdir. Cərəyana görə çıxım maddənin təcrübədə alınan miqdarının ($m_{təc}$), nəzəri olaraq hesablanmış miqdarına ($m_{nəz}$) nisbətindən ibarətdir.

$$\eta = \frac{m_{təc}}{m_{nəz}} \cdot 100\% = \frac{m_{təc}}{kIt} \cdot 100\% = \frac{F \cdot m_{təc}}{EIt} \cdot 100\%$$

10.8. Parçalanma gərginliyi

Elektroliz prosesinin getməsi üçün lazım olan minimum gərginliyə (potensiallar fərqi) parçalanma gərginliyi deyilir. Parçalanma gərginliyi təcrübə yolla təyin edilir və E_{par} ilə işarə olunur. 10.2-ci cədvəldə bəzi elektrolitlərin parçalanma gərginliyi verilmişdir.

Cədvəl 10.2

Bəzi elektrolitlərin parçalanma gərginliyi (kationların qatılığı = 1 mol/l)

Elektrolit	E_{par} , V	Elektrolit	E_{par} , V	Elektrolit	E_{par} , V
HNO ₃	1,69	NaNO ₃	2,15	AgNO ₃	0,70
H ₂ SO ₄	1,67	Na ₂ SO ₄	2,21	CuSO ₄	1,49
H ₃ PO ₄	1,70	HCl	1,51	ZnSO ₄	2,35
NaOH	1,69	HBr	0,94	NiCl ₂	1,85
KOH	1,67	HI	0,52	NiSO ₄	2,09

Cədvəlin birinci sırasında göstərilən elektrolitlərin parçalanma gərginlikləri demək olar ki, eynidir. Bu onunla izah edilir ki, həmin elektrolitlərin elektrolizi zamanı, nəticə etibarilə, suyun elektrolizi baş verir. Halogenid turşularının E_{nap} qiymətlərinin $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ sırasında getdikcə azalması göstərir ki, həmin sırada halogenid ionların elektron verməsi asanlaşır.

Qalvanik elementlərlə elektroliz prosesini mühüm bir cəhət ümumiləşdirir ki, bu da elektrodlar üzərində gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Lakin bu proseslərin istiqaməti onlarda bir-birinin əksinədir. Buradan belə nəticə çıxır ki, elektroliz prosesi üçün nəzəri hesablanmış gərginlik qiymət etibarilə qalvanik elementin e.h.q.-nə bərabər olmalıdır (elektrik cərəyanının əks istiqamətdə keçməsi şərtilə). Məsələn, 9.2-ci və 10.1-ci cədvəllərə əsasən $(-) \text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // 2\text{Cl}^- / \text{Cl}_2 (+)$ qalvanik elementinin e.h.q.-si 1,61 V olmalıdır. Təcrübə isə göstərir ki, $E_{\text{nap}} = 1,85 \text{ V}$ -dur (cədvəl 10.2).

Elektrolizin lazımı intensivliklə getməsi üçün tətbiq edilən əlavə gərginliyə ifrat gərginlik (E_{ifr}) deyilir. Nəzərdən keçirilən misal üçün:

$$E_{\text{ifr}} = E_{\text{par(təc)}} - E_{\text{par(nəz)}} = 1,85 - 1,61 = 0,24 \text{ V olar.}$$

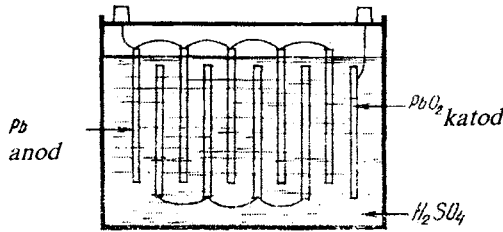
Tutaq ki, həll olmayan elektrodlardan (məsələn, platin) istifadə etməklə xlorid turşusunun məhlulu elektroliz edilir. Bu zaman katodda hidrogen, anodda isə xlor ayrılır. Elektrodlar üzərində qazın adsorbsiya olunması nəticəsində onlar özlərini hidrogen və xlor elektrodları kimi aparır. Beləliklə, elektrokimyəvi polyarlaşma yaranır və elektrodlar arasındakı potensiallar fərqi getdikcə azalır. Nəticə etibarilə elektrik cərəyanı əks istiqamətdə keçməyə başlayır ki, bu da elektrolizin zəifləməsinə səbəb olur.

Standart elektrod potensiallarına əsasən əmələ gələn qalvanik elementinin $(-) \text{Pt} / \text{H}_2 / \text{HCl} / \text{Cl}_2 / \text{Pt}(+)$ e.h.q.-si $= 1,36 - 0 = 1,36 \text{ V}$ -dur. Aydındır ki, elektrolizin istənilən sürətlə getməsi üçün polyarlaşmanın əmələ gətirdiyi e.h.q.-dən (1,36 V-dan) bir qədər çox gərginlik tətbiq edilməlidir (xlorid turşusunun 0,1 N məhlulunun elektrolizi üçün tətbiq olunan gərginliyin təcrübə qiyməti 1,46 V-dur). Bu fərq ifrat gərginlik adlanır.

İfrat gərginliyin bir çox hallarda böyük olması elektrik enerjisinin izafi sərf edilməsinə səbəb olur. Odur ki, təcrübədə mümkün qədər kiçik cərəyan sıxlığından istifadə edilir.

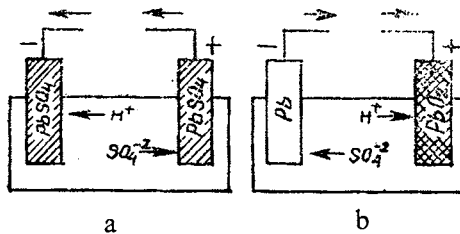
10.9. Akkumulyatorlar

Kimyəvi enerjini toplayan və lazım gəldikdə onu elektrik enerjisinə çevirən cihazlara akkumulyator (latınca *accumulare* toplamaq, yığmaq deməkdir) deyilir. Akkumulyatorlar qalvanik elementlər kimi elektrik cərəyanı mənbəyidir. Lakin qalvanik elementlərdən bir dəfə istifadə olunduğu halda, akkumulyatorlardan, proses dönməyə olduğuna görə, dəfələrlə istifadə etmək olur. Texnikada ən çox turşu (qurğuşun) və qələvi akkumulyatorlardan istifadə olunur. Qurğuşun akkumulyatoru şəbəkəli qurğuşun lövhədən ibarətdir (şəkil 10.9).



Şəkil 10.9 Qurğuşun akkumulyatoru

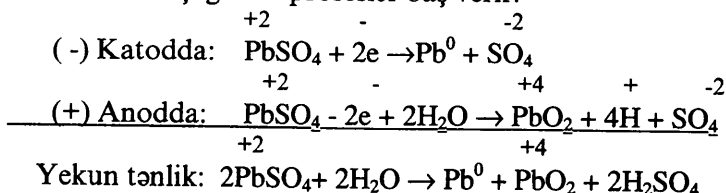
Şəbəkələr qurğuşun 2-oksidi və qliserindən hazırlanmış pasta ilə doldurulur və 35-40%-li ($d=1,2-1,3 \text{ q/sm}^3$) sulfat turşusu məhluluna daxil edilir. Sulfat turşusunun göstərilən qatılıqda hazırlanmış məhlulu ən yüksək elektrik keçirmə qabiliyyətinə malikdir. Qurğuşun 2-oksidi sulfat turşusu ilə reaksiyası nəticəsində lövhələrin səthində suda həll olmayan qurğuşun 2-sulfat təbəqəsi əmələ gəlir. Akkumulyatorun doldurulması üçün lövhələrdən biri sabit elektrik cərəyanı mənbəyinin müsbət, digəri isə mənfi qütbü ilə birləşdirilir (şəkil 10.10).



Şəkil 10.10. Qurğuşun akkumulyatorunun iş sxemi
a – boşalmış vəziyyətdə, b – dolmuş vəziyyətdə

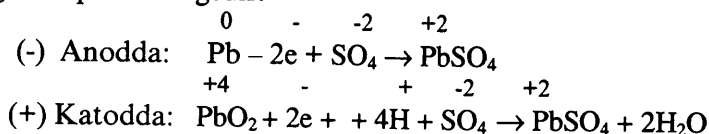
Doldurma prosesi suyun elektrolizinin başlanmasına qədər, yəni elektrodlarda oksigen və hidrogen qazlarının intensiv ayrılmasına qədər davam etdirilir. Bu prosese akkumulyatorun «qaynaması» deyilir.

Akkumulyator doldurulduqda elektroliz prosesi gedir. Katod və anod funksiyasını üzərində PbSO_4 təbəqəsi əmələ gələn lövhələr yerinə yetirir. Elektrodlarda aşağıdakı proseslər baş verir:



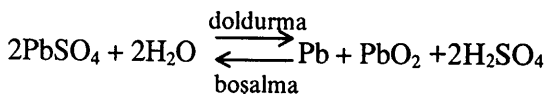
Doldurulmuş akkumulyatoru, elektroliti boşaltmaq və içərisini su ilə yumaq şərtilə, iki il müddətində istifadəsiz saxlamaq mümkündür. Doldurulmuş akkumulyatoru uzun müddət istifadəsiz saxladıqda lövhələrin üzərində çoxlu PbSO_4 toplanır ki, bu da onun sıradan çıxmasına səbəb olur. Bu prosese akkumulyatorun «sulfatlaşması» deyilir.

Akkumulyator boşaldıqda qalvanik element kimi işləyir. Belə vəziyyətdə üzərində qurğuşun toplanmış elektrod anod, PbO_2 toplanmış elektrod isə katod funksiyasını yerinə yetirir. Elektrodlar üzərində aşağıdakı proseslər gedir:



Akkumulyatoru (-) $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ (+) sxemi ilə ifadə edirlər.

Akkumulyatorda gedən proses dönmən olduğuna görə, onun doldurulması və boşalması proseslərini sadələşmiş şəkildə bir tənliklə ifadə etmək olar:



Tənlikdən göründüyü kimi, akkumulyatoru doldurduqda su reaksiyaya daxil olduğu üçün sulfat turşusunun qatılığı artır. Əksinə, akkumulyator boşaldıqda alınan su turşunu tədricən durulaşdırır.

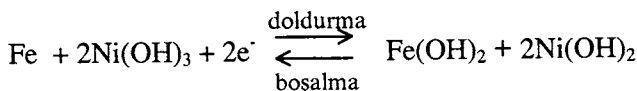
Standart elektrod potensialının qiymətinə əsasən qurğuşun akkumulyatorunun e.h.q.-si 2,0-2,1 V olmalıdır.

$$\text{e.h.q.} = E_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+}^0 - E_{\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ V}$$

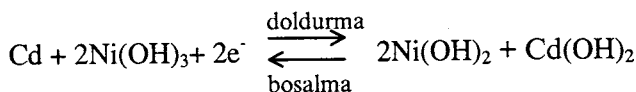
Akkumulyatorun elektrodlarında gərginlik 1,8 V-a endikdə o, boşalmış hesab edilir.

Qurğuşun akkumulyatorları elektrik tutumuna, davamlılığına və boşalma müddətinə görə qələvi akkumulyatorlarından fərqlənir. Bununla yanaşı, qurğuşun akkumulyatorlarının xüsusi tutumunun azlığı, doldurma prosesində hidrogenin ayrılması, hermetik olmaması və s. mənfi cəhətləri vardır.

Təcrübi əhəmiyyəti olan qələvi akkumulyatorlardan dəmir-nikel, kadmium-nikel və gümüş-sink akkumulyatorlarını göstərmək olar. Dəmir-nikel akkumulyatorunda mənfi elektrod olaraq dəmir tozu və az miqdarda civə 2-oksidin qarışığından, müsbət elektrod isə nikel 3-hidroksiddən ibarətdir. Müsbət elektrodun elektrikkeçirmə qabiliyyətini artırmaq üçün ona bir qədər qrafit əlavə edilir. Elektrolit funksiyasını kalium-hidroksidin 20-23%-li suda məhlulu ($d=1,21 \text{ q/sm}^3$) yerinə yetirir. Dəmir-nikel akkumulyatorunun doldurulması və boşalması proseslərini ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

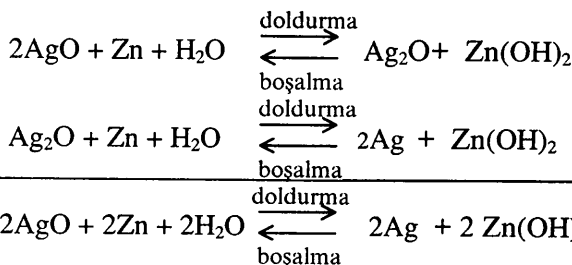


Kadmium-nikel akkumulyatorunun iş prinsipi aşağıdakı oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına əsaslanır:



Prosesdə elektrolit funksiyasını kadmium-hidroksid yerinə yetirir.

Gümüş-sink akkumulyatorunun boşalma və doldurulması aşağıdakı kimidir:



Akkumulyator boşaldıqda onun verə biləcəyi elektrik miqdarına *akkumulyatorun tutumu* deyilir və o, amper-saatla ölçülür ($1 \text{ A}\cdot\text{s} = 3600 \text{ Kl}$).

Qurğuşun akkumulyatorunun tutumu 5-1000 A·s intervalında dəyişə bilər. Əgər akkumulyatorun tutumu 10 A·s –dirsə, deməli, o, 10 saat ərzində şiddəti 1 A olan cərəyan verə bilər.

Akkumulyatordan müasir texnikanın müxtəlif sahələrində – telefon, teleqraf stansiyalarında, sualtı qayıqlarda, avtomobillərdə, elektrovozlarda və s. istifadə olunur.

10.10. Metalların korroziyası

Xarici mühitin təsiri nəticəsində metalların dağılıb xarab olmasına korroziya (latınca dağılmaq, yeyilmək deməkdir) deyilir. Metalların korroziyası oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları nəticəsində baş verən kimyəvi və ya elektrokimyəvi prosesdir. Metalın korroziyası nəticəsində onun oksid, hidrokسيد və ya duz formasına keçməsi ilə əlaqədar olaraq sistemin entropiyası artır, sərbəst enerjisi isə azalır.

Metalların oksidləşməsi prosesi sistemin Hibbs enerjisinin yalnız sıfırdan kiçik ($\Delta G < 0$) olduğu hallarında baş verir. Bəsit maddələrin əmələ gəlməsi üçün Hibbs enerjisi sıfır qəbul edildiyi üçün metalların oksidləşmə enerjisi, yalnız onların oksidlərinin əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisindən ibarət olur. Bu enerji aşağıdakı tənlik üzrə hesablanır:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln P_{\text{O}_2}$$

burada: ΔG -reaksiyanın standart Hibbs enerjisi, P_{O_2} isə oksigenin parsial təzyiqidir.

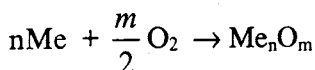
Metalların əksəriyyəti üçün oksidləşmənin Hibbs enerjisi sıfırdan kiçik olduğundan onların oksidləşməsi adi atmosfer təzyiqində mümkündür.

Metallın səthində əmələ gələn korroziya məhsulu bir çox metallar üçün qoruyucu örtük vəzifəsini görür və onları sonrakı oksidləşmədən mühafizə edir. Bu hal o zaman mümkündür ki, metal oksidinin (və ya hər hansı birləşməsinin) həcmi onun əmələ gəlməsinə sərf edilən metallın həcmindən böyük olsun:

$$\frac{V_{\text{oksid}}}{V_{\text{metal}}} > 1$$

Qələvi və qələvi-torpaq metalları üçün göstərilən nisbət vahiddən kiçik olduğundan korroziya məhsulu onların səthini tam örtmür. Buna görə də həmin metalların korroziyası sürətlə gedir.

Metallın oksidləşməsini ümumi şəkildə belə göstərmək olar:



Əmələ gələn oksidin həcmi aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$V_{\text{oksid}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{d_{\text{Me}_n\text{O}_m}}$$

burada: $M_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ - oksidin molyar kütləsi, $d_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ isə oksidin sıxlığıdır.

Korroziyaya uğrayan metallın həcmi $V_{\text{metal}} = \frac{A_{\text{metal}}}{d_{\text{metal}}}$ ilə hesablanır.

burada: A_{metal} - metallın nisbi atom kütləsi, d_{metal} isə metallın sıxlığıdır.

Korroziya nəticəsində əmələ gələn oksidin həcmnin metallın həcminə olan nisbəti α ilə işarə olunur:

$$\alpha = \frac{V_{\text{oksid}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m} \cdot d_{\text{metal}}}{A_{\text{metal}} \cdot d_{\text{Me}_n\text{O}_m}}$$

α sabiti Pilling - Bedvords faktoru adlanır. Onun qiyməti müxtəlif metallar üçün müxtəlifdir (cədvəl 10.3).

Bəzi metallar üçün α sabitinin qiymətləri

Metal	Oksid	α	Metal	Oksid	α	Metal	Oksid	α
Mg	MgO	0,79	Ni	NiO	1,52	Be	BeO	1,67
Rb	RbO	1,15	Nb	NbO	1,57	Cu	Cu ₂ O	1,67
Cd	CdO	1,27	Nb	Nb ₂ O ₃	2,81	Cu	CuO	1,74
Al	Al ₂ O ₃	1,31	Zn	ZnO	1,58	Ti	TiO ₂	1,76
Sn	SnO ₂	1,33	Zr	ZrO ₂	1,60	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02

$\alpha < 1$ olduqda metalın səthində əmələ gələn oksid təbəqəsi bütöv olur. Bütöv və davamlı oksid təbəqəsi Pilling-Bedvords faktorunun $\alpha = 1,2 - 1,6$ qiymətlərində əmələ gəlir. Metalın səthində əmələ gələn oksid təbəqəsinin qalınlığı zamandan asılı olaraq dəyişir. Aşağı temperaturalarda onun qalınlığı loqarifmik qanun üzrə dəyişərək müəyyən sabit kəmiyyətə doğru asimptotik yaxınlaşır. Bu halda təbəqənin qalınlığının zamandan asılılığı aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\delta = \delta_0(t - e^{-kst})$$

burada: δ - örtüyün qalınlığı, δ_0 - sabit kəmiyyət, k - heterogen reaksiyanın sürət sabiti, s - ayrılma səthi (1 sm^2), t isə zamandır.

Zamanın sonsuzluğa yaxınlaşması ($t \rightarrow \infty$) halında örtüyün qalınlığı da müəyyən həddə yaxınlaşır ($\delta \rightarrow \delta_0$) və bu zaman göstərilən ifadə heterogen reaksiyanın kinetik tənliyindən ibarət olur. Artıq bu şəraitdə kontaktda olan səthin sahəsi zaman keçdikcə dəyişmir. Nəzərdən keçirilən misalda limitləşdirici faktor diffuziya prosesi deyil, reaksiyanın sürətidir.

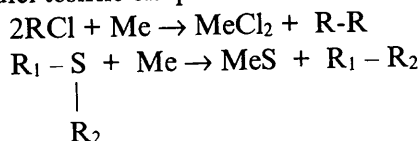
Əmələgəlmə mexanizminə görə korroziya prosesi iki növə ayrılır.

1. Kimyəvi korroziya. 2. Elektrokimyəvi korroziya.

Kimyəvi korroziya quru qazların (O_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 və s.) və qeyri-elektrolitlərin (neft, kerosin, benzin, sürtkü yağları və s.) təsiri nəticəsində baş verir. Bu maddələrin təsiri yüksək temperaturda daha intensiv olur.

Daxili yanacaq mühərriklərinin korroziyası da kimyəvi korroziyaya aiddir. Yanma prosesində yanacağın tərkibində olan kükürd və kükürdlü birləşmələr yüksək temperaturda SO_2 və SO_3 kimi turşu oksidlərinə çevrilir ki, bunlar da dağıdıcı təsir göstərir. Eynilə bir

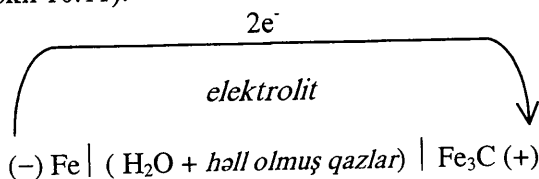
sıra kimyəvi texnoloji avadanlıqların yüksək temperatur şəraitində istismarı prosesində onların tədricən sıradan çıxması bəzi üzvi birləşmələrin dağıdıcı təsiri ilə əlaqədardır:



burada: R , R_1 və R_2 – üzvi radikallardır.

Metalların dağılmasının başlıca səbəbi elektrokimyəvi korroziyadır. Korroziyanın bu növü elektrolitlərin təsiri nəticəsində baş verir. Ümumiyyətlə, mühiti su olan məhlullarda gedən korroziyanın bütün halları elektrokimyəvi korroziya növünə mənsubdur. Məsələn olaraq, gəmilərin sualtı hissələrinin, buxar qazanlarının, yeraltı boruların korroziyasını göstərmək olar.

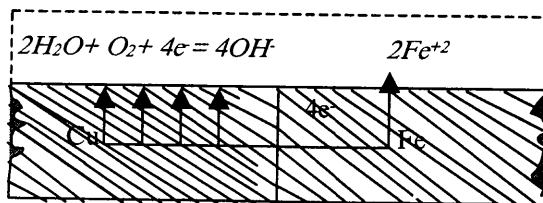
Kimyəvi korroziyadan fərqli olaraq, elektrokimyəvi korroziya nəticəsində yerli elektrik cərəyanı əmələ gəlir. Buna metal ilə onun tərkibində olan kənar qarışıqlar arasında mikroqalvanik elementlərin yaranması səbəb olur. Bildiyimiz kimi, polad əsas etibarilə dəmirdən, karbondan və sementitdən (Fe_3C) ibarətdir. Polad elektrolit mühitinə düşdükdə onun səthində əmələ gələn mikroqalvanik elementlərdə dəmir mənfi elektrod (anod), sementit isə müsbət elektrod (katod) vəzifəsini görür (şəkil 10.11).



Şəkil 10.11. Poladın səthində əmələ gələn mikroqalvanik elementin sxemi

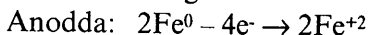
Belə qalvanik element işlədikdə, dəmir ionları elektrolitə keçir, elektronlar isə sementit vasitəsilə elektrolitə keçərək hidrogen ionlarını, yaxud suda az miqdarda həll olmuş oksigeni reduksiya edir. Nəticədə, sərbəst hidrogen və ya OH^- ionları əmələ gəlir. Dəmir ionları OH^- ionları ilə birləşərək $Fe(OH)_2$ əmələ gətirir və beləliklə, metal tədricən korroziyaya uğrayır. Korroziyanın bu növünə *qalvanokorroziya* deyilir. O, iki müxtəlif metal parçasının (məsələn, mis-qalay, mis-dəmir,

mis-alüminium və s.) nəm havada bir-birinə toxunduğu hallarda da baş verir. Tutaq ki, dəmir ilə mis havada bir-birinə toxunmuşdur (şəkil 10.12). Nəm havada metalın səthində nazik su təbəqəsi və az da olsa suda həll olmuş oksigen olur.

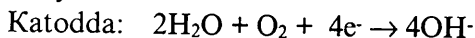


Şəkil 10.12. Dəmirin atmosfer korroziyasının sxemi

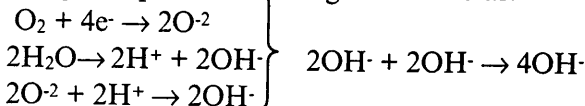
Dəmir nisbətən fəal metal olduğundan su mühitinə ion göndərir:



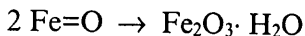
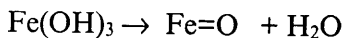
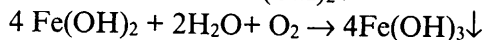
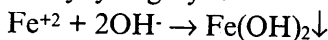
Dəmirdən ayrılan elektronlar mis vasitəsilə suya keçərək onda həll olan oksigeni reduksiya edir:



Katodda gedən prosesi belə də göstərmək olar:



Su mühitinə keçən dəmir ionları OH^- ionları ilə birləşir və beləliklə, dəmir korroziyaya uğrayır:

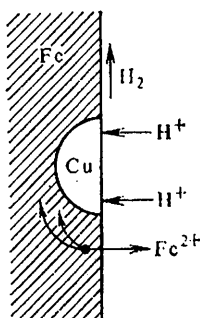


Sonuncu formul dəmirin səthində əmələ gələn pasın təxmini tərkibini ifadə edir.

Havanın nisbi rütubəti 65%-dən çox olduqda, dəmirin korroziyası daha sürətlə gedir. Odur ki, bu rəqəm polad və polad məmulatların korroziyası prosesində kritik nisbi rütubətlik adlanır.

Korroziya prosesində elektron qəbul edən oksidləşdiricilərə *depolyarizator* deyilir. Göstərilən misalda oksidləşdirici rolunu oksigen oynayır və o, anoddan qəbul edilən elektronların hesabına reduksiya olunur. Beləliklə, nəzərdən keçirilən atmosfer korroziyası, eləcə də suda və torpaqda baş verən korroziya oksigen depolyarlaşması ilə gedir.

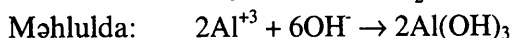
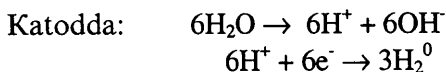
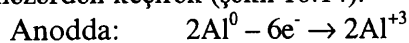
Elektrolit turşu olduqda oksidləşdirici vəzifəsini hidrogen ionları görür. Bu zaman (-) Fe /HCl/Cu(+) qalvanik cütü əmələ gəlir (şəkil 10.13).

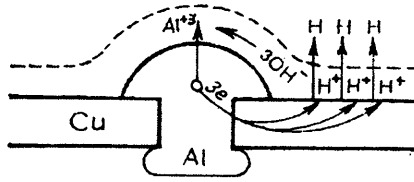


Şəkil 10.13. (-) Fe /HCl/Cu(+) qalvanik cütünün sxemi

Dəmir öz elektronlarını katoda (misə) verərək Fe^{2+} ionları şəklində məhlula keçir və bu elektronların hesabına hidrogen ionları reduksiya olunur ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0$). Anod rolunu oynayan metal isə turşu qalığı ilə duz əmələ gətirərək korroziyaya uğrayır. Korroziyanın bu halı hidrogenin depolyarlaşması ilə gedir.

Metal nisbətən fəal olduqda hidrogen depolyarlaşması ilə gedən korroziya prosesi neytral mühitdə (atmosferdə) də baş verə bilər. Buna misal olaraq, nəm havada mis ilə kontaktda olan alüminiumun korroziyasını nəzərdən keçirək (şəkil 10.14).

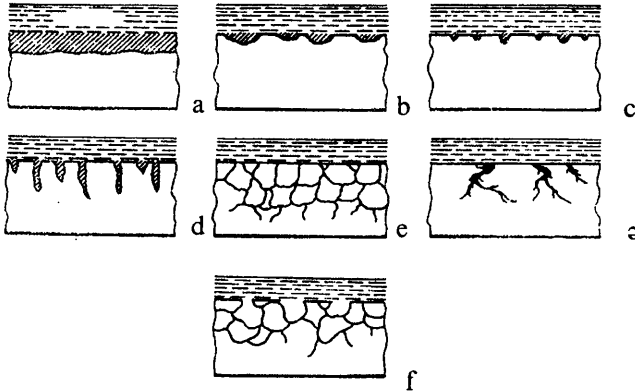




Şəkil 10.14. Hidrogenin depolyarlaşması ilə gedən atmosfer korroziyasının sxemi

Atmosferdə gedən korroziya prosesini O_2 , CO_2 , HCl , eləcə də his və toz hissəcikləri intensivləşdirir.

Yayılma xarakterinə görə korroziyanın bir neçə forması məlumdur. Bunlardan ən çox təsadüf olunanları məhəlli, müntəzəm, pitinq (ingiliscə dərinləşmək deməkdir), kristalarası və s. formaldır (şəkil 10.15).



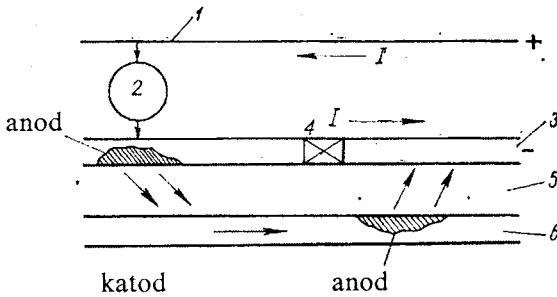
Şəkil 10.15. Korroziyanın formaları : a – müntəzəm, b – ləkə şəkilli, c – nöqtə şəkilli, d – pitinq, e – kristalarası, ə – korroziya çatları, f - selektiv

Məhəlli korroziya metal səthinin ayrı-ayrı hissələrində, müntəzəm korroziya metalın bütün səthi boyu, kristalarası korroziya isə metalı əmələ gətirən kristalların sərhədləri boyu baş verir. Məhəlli korroziya nəticəsində metalda dərin yaralar əmələ gəlir. Kristalarası korroziya

zamanı korroziya məhsulunun metalın daxilində qalması metalın mexaniki xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

Torpaq korroziyası yeraltı kommunikasiyalara böyük ziyan vurur. Yüksək nəmliyə və turşuluğa malik olan torpaqlar bu cəhətdən daha təhlükəlidir. Belə rayonlarda elektrik tirlərinin yerə basdırılmış hissəsi, neft kəmərləri və müxtəlif metal konstruksiyalar korroziya nəticəsində az vaxtda dağılıb sıradan çıxır. Təcrübə göstərir ki, rütubətliyi 10%-dən az olan torpaqda korroziya zəif gedir.

Yeraltı qurğuların korroziyaya uğramasında mühüm rol oynayan faktorlardan biri azmış elektrik cərəyanıdır. Bu cərəyanın yaranmasına elektrikle qaynaqedicı cihazlar, tramvay, metro və dəmir yol xətləri və s. kimi sabit cərəyanla işləyən aqreqlər səbəb olur. Azmış elektrik cərəyanının təsir radiusu bir neçə kilometrdir. Bu rayonda yerləşən boru və kəbellər intensiv surətdə korroziyaya məruz qalır. Azmış elektrik cərəyanının təsir mexanizmi 10.16-cı şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 10.16. Azmış cərəyanın təsiri ilə korroziya: 1 – elektrik xətti, 2 – nəqliyyatın elektrik mühərriki, 3 – rels, 4 – relslərin birləşdiyi yerdə müqavimət, 5 – nəm torpaq, 6 – boru

Müsbət qütbədən hava naqili vasitəsilə keçən cərəyan nəqliyyatın elektrik mühərrikinə daxil olur və oradan dəmir yol xətti vasitəsilə mənbəyin müsbət qütübünə qaydır. Dəmir yolun materialı eyni cinsli olmadığından (məsələn, onların birləşən hissələri) cərəyan keçərkən metalda anod və katod sahələri yaranır. Dəmir yol xətti torpaqla bilavasitə əlaqədar olduğu üçün cərəyanın bir hissəsi anod sahələrindən torpağa keçir və oradan da katoda qaydır. Dəmir yol xətti ilə torpaq arasında yaranan potensiallar fərqi çox və torpağın keçiricilik

qabiliyyəti az olduqda, azmış cərəyanın şiddəti böyük olur və bir çox hallarda 300 amperə çatır.

Azmış cərəyanın keçdiyi yolda müxtəlif metal konstruksiyalar olduqda, cərəyan metala daxil olur. Cərəyanın torpaqdan metala daxil olduğu sahə katod, metaldan torpağa çıxdığı sahə isə anod rolunu oynayır. Beləliklə, metal qurğularının yeraltı hissələri dəmirin oksidləşməsi nəticəsində korroziyaya uğrayır. Başqa elektromüsbət ionlar olmadıqda, katodda hidrogen ionları reduksiya olunur. Cərəyanın şiddətindən asılı olaraq, torpaq korroziyasının intensivliyi və metalın dağılma dərəcəsi də müxtəlif olur.

Yüksək temperaturda hidrogenin polada diffuziyası nəticəsində korroziyanın xüsusi növü – hidrogen korroziyası baş verə bilər. Bu şəraitdə hidrogen poladın tərkibindəki karbonla birləşərək metan əmələ gətirir ki, bu da poladın xassələrinin kəskin sürətdə dəyişməsinə səbəb olur.

Korroziyanın sürəti vahid zamanda vahid səthdə itirilən metalın kütləsi ilə ölçülür və aşağıdakı düsturla təyin edilir.

$$W = \frac{\Delta m}{St}$$

burada: W - mq/m^2 saat və ya mq/m^2 il ilə ifadə olunan korroziya sürəti, Δm - metalın itirilən kütləsi, S – metalın sahəsi, t isə zamandır:

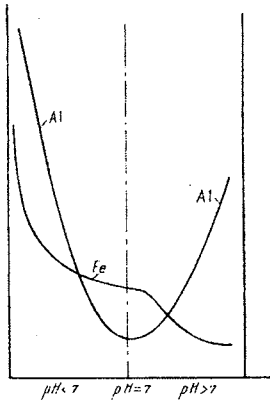
$$\Delta m = \Delta V d \text{ olduğundan } W = \frac{\Delta V d}{St} = d \cdot \frac{b}{t} \text{ olar,}$$

burada: d - sıxlıq, b isə itirilən metal təbəqəsinin qalınlığıdır.

Korroziya prosesini sürətləndirən maddələrə aktivator (stimulyator) deyilir. Korroziyanın sürətinə təsir edən amillər müxtəlifdir. Məsələn, mühitdə H^+ , Cl^- , Br^- , I^- ionları olduqda korroziya sürətlənir. Amfoter xassəli metalların korroziyasına OH^- ionları da təsir göstərir. Metalların korroziyasının mühitin xassəsindən asılılığı 10.17-ci şəkildə göstərilmişdir.

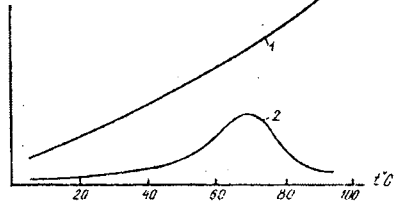
Şəkildən görüldüyü kimi, dəmirin korroziyası turş mühitdə intensiv, əsasi mühitdə isə zəiflədiyi halda, alüminiumun korroziyası hər iki mühitdə sürətlə gedir.

$W, \text{mq/m}^2\text{saat}$



Şəkil 10.17. Dəmir və alüminiumun korroziyasının mühitin pH-dan asılılığı

$W, \text{mq/m}^2\text{saat}$



Şəkil 10.18. Korroziyanın temperaturdan asılılığı: 1 – oksidləşdirici mühitdə, 2 – oksigen həll olmuş su mühitində

Korroziyanın sürətinə təsir edən amillərdən biri də temperaturdur. Belə ki, oksidləşdirici potensialı havanın oksigenindən asılı olmayan mühitdə ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$; $\text{HNO}_3 + \text{HF}$) gedən korroziyanın sürəti temperatur artdıqca tədricən artır (şəkil 10.18, 1-ci əyri). Temperatur artdıqca qazların mayelərdə həllolma qabiliyyəti azaldığı üçün temperaturun artması elektrolit mühitində gedən korroziya prosesini zəiflədir (şəkil 10.18, 2-ci əyri).

Temperaturun artması qazların oksid təbəqəsindən metalın səthinə diffuziyasını sürətləndirir. Məsələn, 200-250°C-də dəmirin səthində nazik oksid təbəqəsi əmələ gəldiyi halda, 600°C-də onun səthi qarışıq oksiddən (Fe_3O_4) ibarət dəmir yanığı ilə örtülür. Dəmirin korroziyası 800°C-dən yüksək temperaturda daha da intensivləşir.

Korroziya xalq təsərrüfatına böyük ziyan vurur. Korroziya nəticəsində hər il istehsal olunan metalın təqribən 1/3 hissəsi texniki məqsədlər üçün yaramır və buna görə də onun qarşısını almaq böyük iqtisadi əhəmiyyət kəsb edir. Bu məqsədlə müxtəlif üsullardan istifadə olunur.

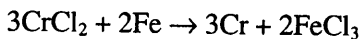
Metalların korroziyadan mühafizə üsulları. Metalları korroziyadan mühafizə etmək üçün tətbiq olunan üsulları şərti olaraq bir neçə qrupa

bölmək olar: 1) metalların legirlənməsi, 2) mühafizə örtükləri, 3) elektrokimyəvi mühafizə, 4) mühitin xassəsinin dəyişdirilməsi.

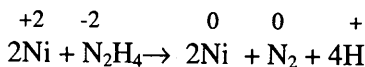
1. Metalların legirlənməsi. Bu üsulla metalları korroziyadan mühafizə etmək üçün ərintiyə passivləşdirici komponentlər, məsələn, xrom, nikel, titan və vanadium əlavə edilir. Legirlənmiş ərintilərin korroziyaya qarşı davamlılığı yüksək olur. Metalları kimyəvi korroziyadan mühafizə etmək məqsədilə bu üsuldən geniş istifadə olunur.

2. Mühafizə örtükləri. Metalları korroziyadan mühafizə etmək məqsədilə onların səthinə mühafizə örtükləri çəkilir. Mühafizə örtükləri metalın istismar olunduğu şəraitdən asılı olaraq seçilir. Onları iki qrupa ayırmaq olar: a) metal örtükləri b) qeyri-metal örtükləri.

a) Metal örtükləri. Mühafizə olunan metalın səthinə atmosfer korroziyasına qarşı davamlı olan metallardan örtüklər çəkilir. Bu məqsədlə məsələn, əridilmiş qalay, sink və ya qurğuşuna polad listlər daxil edilir. Əridilmiş halda sink və qalay metalın səthinə daha yaxşı isladır. Qurğuşunun bu xassəsini artırmaq üçün ona qalay əlavə edilir. Səthə metal təbəqəsini termodiffuziya üsulu ilə də çəkmək olar. Bu məqsədlə korroziyadan mühafizə olunan məmulatı metalın uçucu birləşməsi olan mühitə daxil edirlər. Yüksək temperaturda metal birləşməsinin hissəcikləri toz şəklində mühafizə olunan metalın səthinə diffuziya edir. Müəyyən edilmişdir ki, polad və polad məmulatlarını 1000°C temperaturda CrCl_2 buxarları olan mühitə daxil etdikdə onların səthində Cr-Fe ərintisindən ibarət mühafizə təbəqəsi əmələ gəlir:

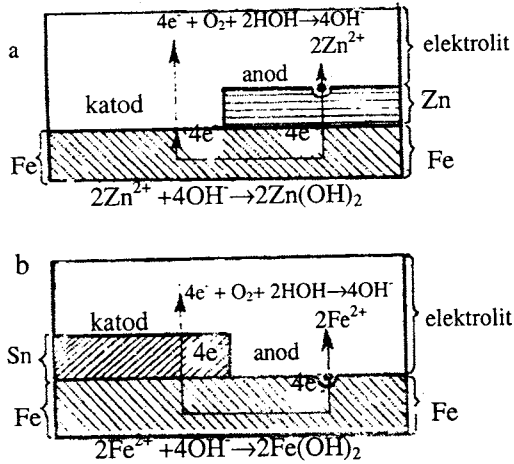


Eyni qayda ilə 800-900°C-də SiCl_4 tətbiq etməklə səthdə Si-Fe tərkibli qoruyucu örtük yaratmaq olur. Termodiffuziya üsulundan istifadə edərək Fe - Al, Fe - Ti və başqa qoruyucu örtüklər də almaq olar. Göstərilən prosesi formaldehid, natrium-hipofosfit, hidrazin və başqa reduksiyaediciyə iştirakı ilə də aparırlar. Bunlardan hidrazinin iştirakı ilə nikel təbəqəsinin əmələ gəlməsi aşağıdakı oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına əsaslanır:



Elektrokimyəvi üsuldən istifadə edərək metalın səthinə başqa metal təbəqəsi ilə örtükdə, örtük əmələ gətirən metal anod, mühafizə olunan metal isə katod vəzifəsini görür. Hər iki elektrod örtük əmələ gətirən metalın duzunun məhluluna salınır. Məhluldan sabit elektrik cərəyanı

keçdikdə anod həll olur, katodun səthində isə qoruyucu metal təbəqəsi əmələ gəlir. Bu üsulla poladın səthinə alüminium, sink, xrom, nikel, qalay, qurğuşun, mis, gümüş və s. təbəqəsi çəkmək mümkündür.



Şəkil 10.19. Mühafizə örtükləri: a – anod örtüyü, b – katod örtüyü

Səthə çəkilən təbəqə fəal metal olduqda onun zədələndiyi yerdə əmələ gələn qalvanik cütə fəal metal anod vəzifəsini gördüyü üçün dağılır, əsas metal isə mühafizə olunur. Belə örtüklərə *anod örtükləri* deyilir (şəkil 10.19 a). Əksinə, səthə çəkilən metal təbəqəsi az fəal olduqda, örtüyün zədələndiyi yerdə anod rolunu mühafizə olunan metal gördüyü üçün onun korroziyası daha sürətlə gedir. Belə örtüklərə *katod örtükləri* deyilir (şəkil 10.19b).

b) Qeyri-metal örtükləri. Metalın səthni qeyri-metal tərkibli örtüklərlə mühafizə etmək üçün oksidləşməyən sürtkü yağlarından, polimer materiallardan, yağlı boyalardan istifadə olunur. Yüksək temperaturda metala çəkilmiş yağ soyuduqda onun səthini nazik təbəqə şəklində örtür. Yağın mühafizəedici qabiliyyətini artırmaq üçün ona müxtəlif inhibitorlar əlavə edilir.

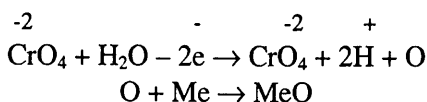
Metalın səthinə polimer maddələrin aşağı temperaturda qaynayan həlledicilərdə hazırlanmış məhlulunu çəkdikdə, həlledici

buxarlandıqdan sonra səthdə qoruyucu polimer təbəqəsi əmələ gəlir. Metalları korroziyadan mühafizə etmək üçün yağlı boyalardan daha çox istifadə olunur. Müxtəlif rəngli pigmentlərin əlif yağında hazırlanmış qarışığı ilə metalın səthini rənglədikdə əlif yağı havanın oksigeni ilə oksidləşir və metalın səthində sıx qoruyucu təbəqə yaranır. Metalın səthində termiki, kimyəvi və elektrokimyəvi üsullarla oksid təbəqəsi əmələ gətirməklə də onu korroziyadan mühafizə etmək olar. Termiki üsulla oksid təbəqəsi əldə etmək məqsədilə metal qurğular yüksək temperaturda qızdırılır. Lakin prosesdə qurğunun zəif hissələri deformasiyaya uğradığı üçün bu üsuldən az hallarda istifadə olunur.

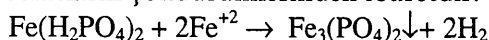
Kimyəvi üsulla səthdə oksid təbəqəsi əmələ gətirmək üçün nisbətən aşağı temperaturda metala müvafiq oksidləşdiricilərlə təsir edirlər.

Elektrokimyəvi üsulla oksid təbəqəsi yaratmaq məqsədilə səthi təmizlənmiş polad məmulat 140°C -də 800 q/l NaOH , 50 q/l NaNO_3 və 200 q/l NaNO_2 qarışığından hazırlanmış məhlulda daxil edilir. Məmulatın səthində oksid təbəqəsinin əmələ gəlməsi prosesi 20-90 dəqiqəyə başa çatır. Bu qayda ilə hazırlanmış polad hissələr su axınında yuyulur və onların səthinə yağ təbəqəsi çəkilir. Səthin bu qayda ilə hazırlanmasına *donuqlaşma* deyilir.

Bəzən elektrokimyəvi üsulla oksid təbəqəsi yaratmaq üçün səthi təmizlənmiş hər hansı metal məmulat K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ və başqa oksidləşdiricilərdən hazırlanmış elektrolitlə doldurulmuş elektroliz vannasına anod kimi daxil edilir. Nəticədə anodda aşağıdakı proses gedir:



Yuxarıda göstərilən üsulla metalın səthində oksid təbəqəsinin yaranması prosesinə *anodlaşma* deyilir. Məsələn, alüminiumun anodlaşdırılması üçün 20%-li sulfat turşusu məhlulundan istifadə olunur. Anodlaşma prosesində əmələ gələn oksid təbəqəsini rəngləmək üçün elektrolitə müxtəlif rəngli pigmentlər də əlavə edilir. Qeyri-metal tərkibli örtüklərə misal olaraq fosfat təbəqəsini də göstərmək olar. Fosfat təbəqəsinin alınması prosesinin mahiyyəti metalın səthində suda həll olmayan fosfatların çökdürülməsindən ibarətdir.

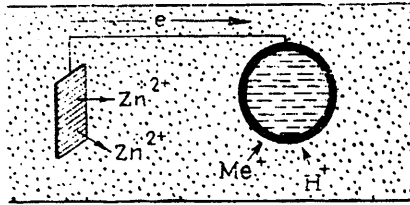


Elektrolit kimi, adətən, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ + $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ qarışığı məhlulundan və ya $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ məhlulundan istifadə olunur.

Fosfatlaşmanı sürətləndirmək üçün proses gərginliyi 20V olan dəyişən gərəyanla aparılır və 60-70°C-də 4-5 dəqiqəyə qurtarır. Fosfat təbəqəsi məsaməli olduğundan onun üzərinə yağlı boya təbəqəsi də çəkilir. Bu üsuldən cihazqayıma və maşınqayıma sənayesində geniş istifadə olunur.

3. Elektrokimyəvi mühafizə. Üsulun mahiyyəti anod və ya katoddan gedən proseslərin zəiflədilməsindən ibarətdir. Bu məqsədlə mühafizə olunan metala daha aktiv metal parçası (protektor) birləşdirilir. Qalvanik cüt işlədikdə protektor dağılır, əsas metal isə mühafizə olunur. Bu üsulla dəniz qurğuları (estakada) dayaqalarının su altında qalan hissəsi, gəmilərin korpusu və başqa qurğular korroziyadan mühafizə edilir. 10.20-ci şəkildə yeraltı boruların protektor mühafizəsinin sxemi verilmişdir. Protektor anod funksiyasını yerinə yetirir və əsas metal mühafizə olunur.

Bu prinsipə əsaslanan mühafizə üsullarından biri də katod və ya anod polyarlaşmasıdır. Katod mühafizəsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, mühafizə olunan konstruksiya sabit cərəyan mənbəyinin mənfə qütbünə birləşdirilir. Odur ki, o katod olur, anod rolunu isə polad elektrod oynayır. Elektroliz zamanı elektrod (anod) həll olur, mühafizə olunan konstruksiya üzərində isə hidrogen ayrılır. Anod



Şəkil 10.20. Yeraltı boruların protektor mühafizəsi

olaraq elektrod potensialı kiçik olan metal (fəal metal) götürülsə, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi o, protektor olur və bu halda xarici cərəyan mənbəyi tələb olunmur.

4. Mühitin xassəsinin dəyişdirilməsi. Korroziya prosesinə şərait yaradan komponentlərin qatılığını azaltmaqla mühitin aqressivliyini zəiflətmək mümkündür. Məsələn, neytral mühitdə metalın korroziyası oksigenin udulması ilə gətirdiyi üçün, oksigeni deaerasiya (qaynatma, distillə, təsirsiz qazla barbotaj) etməklə yaxud reduksiyaedici

(sulfitlər, hidrazin və s.) vasitəsilə kənar edirlər. Mühitin turşuluğunu azaltmaqla da onun aqressivliyini zəiflətmək olar.

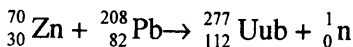
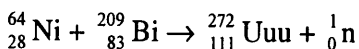
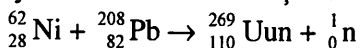
Korroziyanın qarşısını almaq məqsədilə ingibitorlardan geniş istifadə olunur. İngibitorlar tərkibcə qeyri-üzvi (nitritlər, xromat və bixromatlar, qurğuşun 2-asetat və s.) və üzvi (tərkibində fosfor, oksigen, kükürd və ya azot olan üzvi birləşmələr) mənşəli olur. Elektrokimyəvi korroziya prosesində ingibitorlar anod və katod təsirli olub iki qrupa bölünür. Anod prosesini zəiflədən ingibitorlara nitritlər, bixromatlar, katod sahəsini zəiflədən ingibitorlara isə dietilamin, urotropin, formaldehid, piridin, tiokrezol aiddir.

Müxtəlif maşın və cihazları daşınma, saxlanma və istismar müddətində korroziyadan mühafizə etmək üçün uçucu ingibitorlar tətbiq olunur. Bu məqsədlə ingibitor aqreqatların yaxınlığında qoyulur. İngibitorun buxarları əvvəl metalın səthindəki nəm təbəqədə həll olur, sonra isə adsorbsiya olunur. Uçucu ingibitorlardan ditsikloheksilammonium-nitriti, tsikloheksilamini və etanolaminin karbonatlarını göstərmək olar.

XI fəsil. Metallar və ərintilər

11.1. Metalların xassələri

2000-ci ilə qədər elmə 112 element məlumdur. Bunlardan 90-nı təbiətdə tapılıb, qalanları isə süni nüvə reaksiyaları əsasında alınır. Sıra nömrəsi 110-112 olan elementlər 1994-1996-cı illərdə Almaniyada aşağıdakı nüvə reaksiyaları əsasında alınmışdır:



Bu elementlərin ümumi qəbul edilmiş adları yoxdur. Hələlik onlar sıra nömrələrinə görə adlandırılır:

110-cu element Uun – ununnilium (bir-bir-sıfır),

111-ci element Uuu – ununinium (bir-bir-bir),

112-ci element Uub – ununbium (bir-bir-iki).

Hazırda məlum olan 112 elementin təxminən 90-nı metallar təşkil edir və bunlardan Mendeleyev cədvəlində texnesium, prometium, astat, fransium və urandan sonra gələn metallar süni yolla alınmışdır. D.İ.Mendeleyevin elementlərin dövrü sistemində metallara s-elementləri (hidrogen və heliumdan başqa), p-elementlərindən – alüminium, qallium, indium, tallium, qalay, qurğuşun, bismut və polonium, eləcə də bütün d- və f-elementləri daxildir.

Civə müstəsna olmaqla, bütün metallar adi şəraitdə bərk maddələrdir. Metalları ümumiləşdirən fiziki xassələrdən biri onların elektriki yaxşı keçirmələridir. Bu isə metalın valent elektronlarının sərbəst hərəkəti ilə izah olunur. Temperatur artdıqda metalın kristal qəfəsinin düyün nöqtələrində yerləşən atom və ionların titrəyişi (rəqsi) artır və elektronların düzxətli hərəkəti çətinləşir. Odur ki, yüksək temperaturda metalların elektrikkeçirmə qabiliyyəti azalır. Elektriki ən yaxşı keçirən gümüş, mis, qızıl, alüminium, dəmir, ən pis keçirən isə civə və qurğuşundur.

Aşağı temperaturda metal atomları və ionlarının titrəyişi olduqca zəifləyir və buna görə də metalların elektrikkeçirmə qabiliyyəti artır. Mütləq sıfır temperaturda metalların müqaviməti tamamilə itir və bu halda onlar ifrat elektrikkeçirmə qabiliyyətinə malik olur.

Metalları qeyri-metallardan fərqləndirən xassələrdən biri temperaturun yüksəlməsi ilə qeyri-metalların elektrikkeçirmə qabiliyyətinin artmasıdır. Bu hal atomlar arasındakı kovalent rabitənin qırılması nəticəsində əmələ gələn sərbəst elektronların sayca artması ilə izah olunur. Aşağı temperaturda isə qeyri-metallarda sərbəst elektron olmadığından onlar elektriki keçirmir.

Elektriki yaxşı keçirən metallar, adətən, istiliyi də yaxşı keçirir və onların bu xassələri də valent elektronlarının sərbəst hərəkətindən irəli gəlir. Hərəkətdə olan elektronlar metal atomları və ionları ilə enerji mübadiləsində iştiraki edir ki, bu da metalın bütün kütləsində temperaturun sürətlə bərabərləşməsinə səbəb olur.

Metalların mühüm xassələrindən biri də onların plastikliyidir. Onları mexaniki təsir nəticəsində nazik təbəqə və ya mətil şəklinə salmaq olur. Mexaniki təsir nəticəsində metalın plastikliyi azalır. Poladdan hazırlanmış mətilin plastikliyini artırmaq üçün onu müəyyən temperaturda qızdırırlar. Metalların plastikliyi Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe sırasında azalır.

Metalların deformasiyası nəticəsində də onları təşkil edən təbəqələrin ilkin vəziyyəti dəyişir. Lakin bu halda elektronların yenidən paylanması hesabına təbəqələr arasındakı ilişmə qüvvəsi pozulmur.

Metalların səthi işıq şüalarını əks etdirir, xırdalanmış halda isə şüanı udur. Buna görə də metallar xüsusi parlaqlığa malikdir. Maqnezium, qızıl, vanadium və alüminiumdan başqa bütün metallar narın halda qara və ya boz rəngdə olur.

Metallar sıxlıqlarına görə yüngül və ağır olmaqla, iki qrupa bölünür. Sıxlığı 5 q/sm^3 -dən az olan metallar yüngül, qalanları isə ağır metallardır. Ən yüngül metal litium ($0,5 \text{ q/sm}^3$), ən ağır metal isə osmiumdur ($22,5 \text{ q/sm}^3$).

Ərimə temperaturu 1000°C -dən yüksək olan metallar şərti olaraq çətin əriyən, 1000°C -dək aşağı olanlar isə asan əriyən metal hesab edilir. Ən aşağı ərimə temperaturuna malik olan metal sezium ($28,5^\circ\text{C}$), ən çətin əriyən metal isə volframdır (3410°C).

Metalları bərkliyə görə də fərqləndirirlər. Qələvi metallar yumşaqdır, onları bıçaqla da kəsmək olur. Ən yüksək bərkliyə malik olan metal xromdur.

Metalları qara və əlvan metallara bölürlər. Dəmir və onun ərintiləri, eləcə də manqan və xrom qara, qalanları isə əlvan metallardır.

Maqnit xassələrinə görə metalları üç qrupa ayırırlar.

1. Ferromaqnit xassəli metallar. Bunlar ən zəif maqnit sahəsində belə maqnitləşir (dəmir, kobalt, nikel).

2. Paramaqnit xassəli metallar. Maqnitləşməyə qarşı zəif meyli göstərir (alüminium, xrom, titan).

3. Diamaqnit xassəli metallar. Maqnitlə cəzb olunmur, əksinə zəif də olsa itələnilir (bismut, qalay, mis).

Metalların ümumi xüsusiyyətlərindən biri onların atomlarının qeyri-metal atomlarına nisbətən iri ölçülü olmasıdır. Bununla əlaqədar olaraq, metallarda valent elektronları nüvədən daha uzaq məsafədə yerləşir və onların nüvə ilə əlaqəsi zəif olduğundan metallar kiçik ionlaşma enerjisi ilə xarakterizə olunur. Məlumdur ki, metallar valent elektronlarını verərək müsbət yüklü ionlara çevrilir və reduksiyaedici xassə daşıyır. Valent elektronlarını asan verən metalların reduksiyaedici qabiliyyəti də yüksək olur. Odur ki, qələvi və qələvi-torpaq metallar kimyəvi xassələrinə görə yüksək fəallığa malikdir.

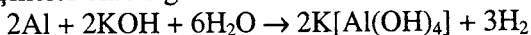
Fəal metallar adi şəraitdə suyu parçalayır. Metalların əksəriyyəti bir sıra qeyri-metallarla müxtəlif birləşmələr əmələ gətirir. Onları (qızıl, gümüş, platin və s. nəcib metallardan başqa) qızdırdıqda müvafiq oksidləri alınır. Metal oksidlərinin və onlara uyğun gələn hidrokksidlərin kimyəvi xassələri metalın dövrü sistemdəki vəziyyətindən asılıdır. Üçüncü dövr elementləri üçün bu birləşmələrin xassələri aşağıdakı kimidir:

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
<i>əsaslar</i>		<i>amfoter</i>	↓-H ₂ O	↓-H ₂ O		
		<i>hidroksid</i>	<u>H₂SiO₃</u>	<u>HPO₃</u>		
			<i>turşular</i>			
← <i>əsas xassə qüvvətlənir</i>			<i>turşu xassə qüvvətlənir</i> →			

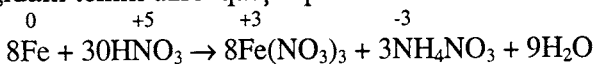
Bu qanunauyğunluq böyük dövrlərdə də müşahidə edilir. Dəyişən valentli metalların aşağı oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidləri əsasi, yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidləri isə turşu oksidləridir. Belə metalların orta oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidləri amfoter birləşmələrdir.

Metallar hidrogenlə hidridlər, karbonla karbidlər, azotla nitridlər, fosforla fosfidlər, silisiumla silisidlər, borla boridlər, kükürdlə sulfidlər və halogenlərlə halogenidlər əmələ gətirir.

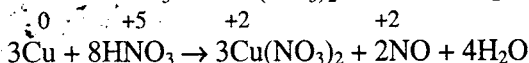
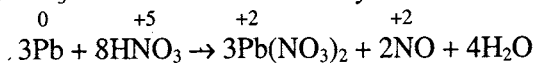
Amfoter xassəli metallar qələvilərin məhlullarında həll olduqda hidrokso birləşmələr əmələ gəlir:



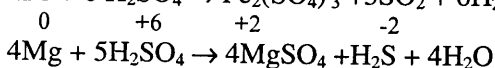
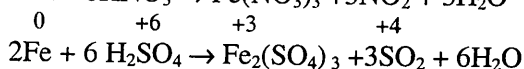
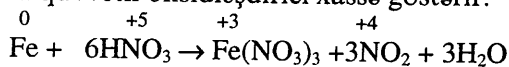
Metalların turşularla qarşılıqlı təsiri onların fəallığından, turşunun xassəsindən və qatılığından asılıdır. Fəal metallar oksidləşdirici olmayan turşulardan hidrogeni çıxarır. Oksidləşdirici turşularla metallar reaksiyaya daxil olduqda hidrogen ayrılır. Bu halda oksidləşdirici rolunu turşuda turşu əmələgətirici element oynayır. Çox duru ($d \leq 1,034$, $C \leq 6\%$) HNO₃ ilə orta fəallığa malik metallar adi şəraitdə aşağıdakı tənlik üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:



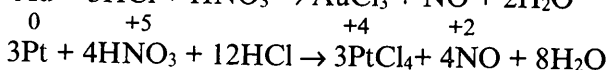
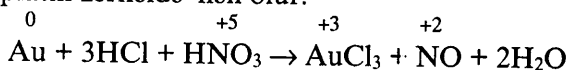
Passiv və orta fəallığa malik olan metallara duru ($d \leq 1,115$, $C \leq 19,4\%$) HNO₃ ilə təsir etdikdə NO ayrılır:



Orta qatılıqda ($d \leq 1,152$, $C \geq 25\%$) HNO_3 və qatı H_2SO_4 turşuları isti halda daha qüvvətli oksidləşdirici xassə göstərir:



Qızıl və platin zərhdə həll olur:



11.2. Metalların yayılması və alınma üsulları

Metallara yer qabığına müxtəlif yataqlar şəklində rast gəlinir. Yer qabığı dəniz səthindən 16 km dərinlikdə yerləşən litosferdən, dəniz və okeanlardan ibarət hidrosferdən və atmosferdən ibarətdir. Yer qabığının əsas kütləsini (95%-dən çox) litosfer təşkil edir. Deməli, yer qabığı dedikdə, nəzərdə adətən, litosfer tutulur.

Elementlərin yer qabığında yayılmasını öyrənən ilk tədqiqatçı Amerika alimi F.U.Klark, rus alimlərindən isə A.Y.Fersman, V.İ.Vernadski və D.P.Vinoqradov olmuşlar. Yer qabığında elementlərin miqdarı olaraq yayılmasını ifadə etmək üçün A.Y.Fersmanın təklifinə görə elmə «klark» kəmiyyəti daxil edilmişdir ki, bu da ya kütlə faizi (kütlə klarkı), ya da atom faizi (atom klarkı) ilə ifadə olunur.

Metalların təsnifatında, bir çox hallarda «səpələnmiş» və «nadir» terminləri işlədilir. Səpələnmiş metalların mineralları olmur və onlar başqa filizlərlə birlikdə rast gəlir. Səpələnmiş metallardan qallium, indium, tallium, renium, hafnium və başqalarını göstərmək olar. Təbiətdə az tapılan, ətraflı öyrənilməyən və buna görə də texnikada tətbiqi məhdud olan metallara nadir metallar deyilir. Rubidium, sezium, lantan və lantanoidlər nadir metallardır. Lakin «nadir» metal anlayışı şərtdir. Metalların istehsalı və tətbiq sahəsi genişləndikcə, onlar adi metallar qrupuna daxil edilir.

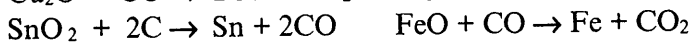
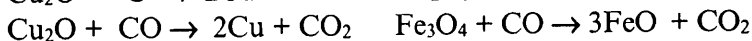
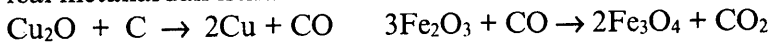
Gərginlik sırasında qalaya qədər yerləşən metallara təbiətdə birləşmə şəklində rast gəlinir. Qalay, mis, gümüş və civə həm birləşmə,

həm də sərbəst halda, qızıl və platin isə əsasən sərbəst halda (külçə şəklində) olur.

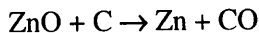
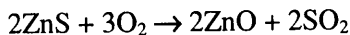
Metalları sənayedə filizlərdən alırlar. Tərkibində metal və ya onların birləşmələri olan və sənayedə metal almaq üçün yararlı sayılan minerallara, eləcə də dağ süxurlarına *filiz* deyilir. Filizlərdən müxtəlif oksidləri, sulfidləri, halogenidləri, karbonatları, fosfatları və s. göstərmək olar. Oksigenli filizlərdən ən çox rast gələn Fe_2O_3 (hematit), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (boksit), TiO_2 (rutil), MnO_2 (pirolüzit), SnO_2 (kasiterit) və başqalarıdır. Kükürlü filizlər təbiətdə mono- və ya polisulfid şəklində rast gəlinir. Bunlardan FeS_2 (dəmir kolçedanı), CuFeS_2 (mis kolçedanı), ZnS (sfalerit), HgS (kinovar) və s. göstərmək olar. Halogenidlər əsasən xlorid şəklində rast gəlinir: NaCl (qalit), KCl (silvin), $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ (silvinit) və başqaları.

Tərkibində iki və daha çox metal birləşmələri olan filizlərə kompleks və ya polimetall filiz deyilir. Metalların filizlərdən alınması ilə metallurgiya məşğul olur. Hazırda metallurgiya 75 metal və onların əsasında külli miqdarda ərintilər istehsal edir. Metalların alınması üçün aşağıdakı üsullardan istifadə olunur.

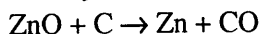
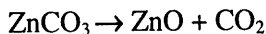
Pirometallurgiya. Üsulun mahiyyəti metalların yüksək temperaturda filizlərdən reduksiya olunmasından ibarətdir. Reduksiyaedici kimi karbon (koks), karbon-monooksid, hidrogen və bəzi fəal metallardan istifadə edirlər:



Filiz sulfid şəklində olduqda onu əvvəl yandıraraq oksidə çevirir, sonra isə reduksiya edirlər:

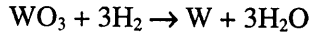
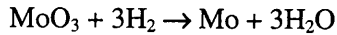


Karbonatlı filizləri qabaqcadan termiki parçalayır və alınan oksidi reduksiya edirlər:

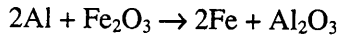


Filizləri reduksiya etdikdə karbondan elə hallarda istifadə olunur ki, metal onunla karbid əmələ gətirməsin, yaxud alınan karbid temperatura qarşı davamsız olsun. Sənayedə əlvan metalların bir çoxu (mis, sink, kadmium, germanium, qalay, qurğuşun və s.) bu qayda ilə

istehsal olunur. Metal karbonla davamlı karbid əmələ gətirdikdə, onun oksidini hidrogenlə reduksiya edirlər:

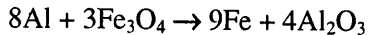


Metallardan manqan, xrom, volfram, molibden, vanadium, dəmir və başqalarını sərbəst halda almaq üçün metallotermiya üsulundan istifadə olunur. Metalların oksid və halogenidlərindən, başqa metalla yüksək temperaturda reduksiyasına *metallotermiya* deyilir. Reduksiyaedici kimi natrium, maqnezium, kalsium və alüminium tətbiq edilir. Bunlardan ən geniş istifadə olunan alüminiumdur və bu proses *alüminotermiya* adlanır. Alüminotermiya üsulunun tətbiqi bir sıra metallara nisbətən, alüminiumun oksigenlə birləşməsi nəticəsində daha çox istiliyin ayrılmasına əsaslanır. Məsələn, alüminium-oksidin əmələgəlmə istiliyi 1653 kC/mol, dəmir 3-oksidinki isə 820 kC/mol-dur. Məlumdur ki, maddənin parçalanması üçün onun əmələgəlmə prosesində ayrılan istiliyə bərabər miqdarda enerji sərf edilməlidir. Göstərilən misallardan aydın olur ki, alüminium-oksidin əmələgəlmə prosesində ayrılan istiliyin miqdarı dəmir-3-oksidin parçalanması üçün kifayətdir:



Reaksiya nəticəsində qarışığın temperaturu 3500°C -ə qədər artır. Bu şəraitdə dəmir əriyir, alüminium-oksid isə şlak şəklində maye metalın səthində toplanır. Alüminotermiya üsulu ilə xrom və manqanı da oksidlərindən reduksiya edirlər.

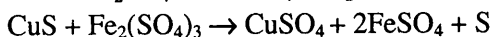
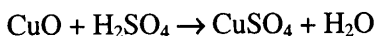
Alüminium tozu ilə maqnetitin qarışığı *termit* adlanır və dəmir yol xətlərin ucları temperatura qarşı davamlı materialdan hazırlanmış forma ilə birləşdirilir və ora termitdən alınan maye metal tökülür. Termitin yanma reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



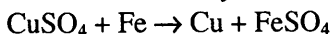
Adətən, filizin tərkibində gil, qum və əhəng daşı kimi çətin əriyən kənar qarışıqlar (boş süxurlar) olur. Belə hallarda filizə flyus adlanan maddələr əlavə edilir ki, bunlar boş süxurlarla asan əriyən birləşmələr (şlak) əmələ gətirir və bununla da metalın əridilməsi prosesi asanlaşdırılır. Boş süxur əhəng daşından ibarət olduqda, flyus olaraq filizə qum əlavə edilir və o, əhəng daşı ilə kalsium-silikat əmələ gətirir. Əksinə, filizin tərkibində qum olduqda flyus rolunu əhəng daşı oynayır. Bir çox hallarda, filizin tərkibində boş süxurların miqdarı o qədər çox olur ki, ondan metalın istehsalı iqtisadi cəhətdən əlverişli

olmur. Belə hallarda kənar qarışıqları ayırmaqla filiz zənginləşdirilir. Bu məqsədlə ən çox tətbiq edilən flotasiya (səthə çıxma) üsuludur. Bu üsul təmiz filiz ilə boş süxurun səthi islanma qabiliyyətinin müxtəlif olmasına əsaslanır. Flotasiya üsulunda filiz narinləşdirildikdən sonra, içərisində su olan iri çənlərə doldurulur. Aşağıdan güclü hava verildikdə filizin hissəcikləri hava qabarcıqları ilə birlikdə suyun səthinə çıxır və buradan qəbuledicilərə toplanır. Boş süxurlar isə su ilə islanaraq çökür. Hava qabarcıqları davamsız olduğu üçün, suya köpük əmələ gətirən səthi fəal maddələr, məsələn, ağac və daş kömür qatranı, yüksəkmolekullu yağ turşuları və onların duzları –sabun əlavə edilir.

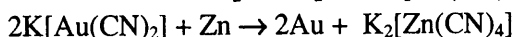
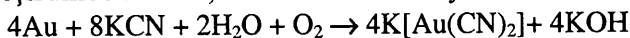
Hidrometallurgiya. Üsul metal birləşmələrinin məhlulə keçirilməsi və məhluldan metalın elektroliz, yaxud nisbətən fəal metalların reduksiyası prosesinə əsaslanır. Filizin tərkibində metalın miqdarı 0,5%-ə qədər olduqda, ondan sərbəst metal almaq üçün hidrometallurgiya üsulundan istifadə edirlər. Bu məqsədlə narinləşdirilmiş filizə əvvəl kimyəvi reagentlərlə təsir edib, onu məhlul halına keçirirlər. Məsələn, filiz mis 2-oksiddən ibarət olduqda ona duru sulfat turşusu ilə, mis 2-sulfid olduqda isə dəmir 3-sulfat məhlulu ilə təsir edirlər:



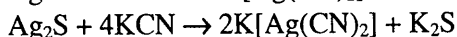
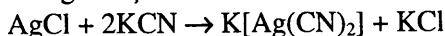
Hər iki halda alınan mis 2-sulfat məhlulundan misi ya elektroliz vasitəsilə ayırır, yaxud dəmirə reduksiya edirlər.



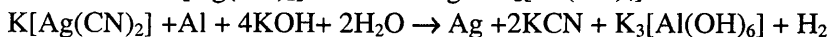
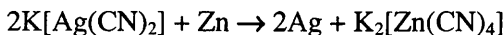
Hazırda istehsal olunan misin 25%-ə qədəri hidrometallurgiya üsulu ilə alınır. Qızıl, gümüş, sink, kadmium, molibden, uran da bu üsulla istehsal olunur. Tərkibində qızıl olan boş süxura natrium-sianid və ya kalium-sianidlə təsir edərək, metalı kompleks birləşmə şəklində məhlulə keçirdikdən sonra, onu sinklə reduksiya edirlər:



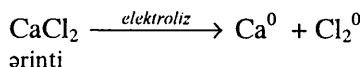
Eyni qayda ilə gümüş istehsal olunur:



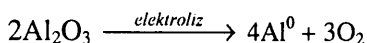
Məhluldan gümüşü sink və ya alüminium tozu ilə reduksiya edirlər:



Elektrometallurgiya. Bu üsulla fəal metalların xlorid və ya oksidlərini əridilmiş halda elektroliz etməklə sərbəst metal alırlar. Qələvi və qələvi-torpaq metallar, eləcə də, maqnezium, berillium və alüminium yalnız bu üsulla alınır:



ərinti



ərinti

11.3. Metalların təmiz və yüksək təmiz halda alınması

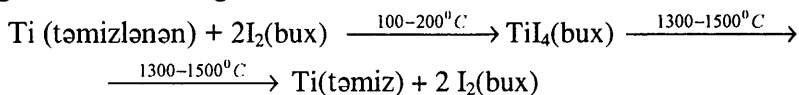
Metalların təmizlik dərəcəsi aşağı olduqda onların xassələrini düzgün təyin etmək olmur və bu da metalın tətbiq sahəsini məhdudlaşdırır. Metalın saflığı artdıqca, onların texniki xassələri də yaxşılaşır. Metal təmiz olduqda o, daha yüksək plastikliyə malik olur, elektriki yaxşı keçirir və korroziyaya qarşı davamlılığı artır. Əvvəllər manqan, xrom, vanadium, titan və s. kövrək metal hesab edildiyi halda, hazırda müəyyən edilmişdir ki, onlar təmiz halda plastik metallardır. Təmiz alüminiumun elektrikkeçirmə qabiliyyəti adi alüminiuma nisbətən yüksəkdir. Son vaxtlar texnikada yeni sahələrin yaranması və inkişafı ilə əlaqədar olaraq, metalın saflığına olan tələbat daha da artmışdır. Məsələn, müxtəlif raketlərin istehsalında tətbiq olunan odadavamlı ərintilərin tərkibində qalay və kükürdün cüzi miqdarı belə olmamalıdır. Atom reaktorları üçün ən yaxşı konstruksiya materialı olan sirkoniumun tərkibində hafniumun miqdarı faizin milyonda bir hissəsindən çox olduqda onu yararsızlaşdırır. Nüvə reaktorlarının normal işləməsi üçün parçalanan materialın tərkibində bor və ya kadmiumun miqdarı da olduqca cüzi olmalıdır. Yarımkəçirici kimi tətbiq olunan germaniumda kənar qarışıqların miqdarı 10^{-7} %-dən çox olmamalıdır. Metalların təmizlik dərəcəsini artırmaq üçün bir neçə üsuldan istifadə olunur.

Elektroliz. Metalların bu üsulla təmizlənməsinə elektrolitik rafinatlaşma deyilir. Prosesi aparmaq üçün anod olaraq təmizlənməmiş metal, katod kimi isə həmin metalın təmiz halda nazik lövhəsi götürülür. Hər iki elektrod metalın öz duzlarından birinin məhluluna daxil edilir. Elektroliz prosesində anod tədricən həll olaraq kənar

qarışıqlardan ayrılır və təmiz halda katodun üzərinə toplanır. Elektroliz üsulu ilə əldə edilən təmizlik dərəcəsi yüksək olsa da müasir texnikanın tələbatını tam ödəmir.

Vakuumda qovma (distillə). Bu üsul metal ilə onun tərkibində olan kənar qarışıqların uçuculuq qabiliyyətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Prosesi aparmaq üçün təmizlənən metal vakuum-nasosla birləşdirilmiş xüsusi qabda qızdırılır. Qovma prosesində metal ilə qarışığın uçuculuq dərəcəsindən asılı olaraq, qabın soyuq hissələrində metal, yaxud kənar qarışıqlar toplanır. Proses aparılan müddətdə metalın oksidləşməsinə imkan verməmək üçün qabın içərisindəki hava nasosla arasıkəsilmədən sorulur. Bu qayda ilə litium, berillium, kalsium, xrom və manqanı təmizləyirlər.

Uçucu birləşmələrin termiki parçalanması. Bu üsulla metalların uçucu birləşmələrini (yodid və ya karbonillərini) termiki parçalayırlar. Məsələn, toz halına salınmış titanı yodla birlikdə, xüsusi hermetik cihazda 100-200°C qızdırırlar. Cihazın içərisində elektrik cərəyanı vasitəsilə 1300 - 1500°C-ə qədər qızdırılmış titan məftilləri yerləşdirilir. Titan ilə yodun qarşılıqlı təsirindən alınan uçucu titan 4-yodid közərməş məftilə toxunduqda parçalanır. Titan məftilin səthinə toplanır, ayrılmış yodun buxarları isə titanın reaksiyaya girməyən hissəsi ilə yenidən birləşir və bu qayda ilə proses davam edir. Bu üsulla yodid üsulu və ya kimyəvi qaz daşıyıcı (KQD) üsulu deyilir. Prosesi aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:

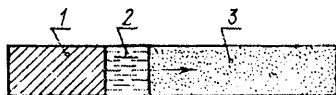


Yodid üsulu ilə sirkoniumu və V B qrup elementlərini təmiz halda alırlar. Yüksək təmiz dəmir və nikel karbonil üsulu ilə alınır. Məsələn, nikeli təmizləmək üçün onu karbon -monooksid mühitində və təzyiq altında qızdırırlar. Reaksiya nəticəsində nikel-tetrakarbonil $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (ərimə temperaturu 42°C-dir) əmələ gəlir. Onu distillə etdikdən sonra, nisbətən yüksək temperaturda qızdırdıqda karbonil parçalanır və nikel kənar qarışıqlardan təmizlənir.

Prosesi eyni qayda ilə dəmir ilə apardıqda dəmir-pentakarbonil $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ərimə temperaturu 105°C-dir) əmələ gəlir və bundan təmiz dəmir alınır.

Zonada əridilmə. Bu üsul ilk dəfə germanium və silisium yarımkeçiricilərin təmizlənməsi üçün tətbiq edilmişdir. Üsul

təmizlənən metalın bərk və maye fazasında kənar qarışıqların həllolma qabiliyyətinin müxtəlif olmasına əsaslanır. Üsulun sadələşmiş sxemi 11.1-ci şəkildə verilmişdir. Prosesi aparmaq üçün metal parçası xüsusi formalı putanın içərisində kvardan hazırlanmış şüşə boruya qoyulur. Borunun içərisi təsirsiz qazla doldurulur və elektrik qızdırıcısı ilə təmin edilir. Qızdırılmış zonada metalın olduqca kiçik hissəsi əriyir. Putanı hərəkət etdirdikdə kənar qarışıqlar metaldan ərimiş sahəyə keçir. Nəticədə qarışıqlar ayrılaraq metalın kənar hissəsində toplanır. Metal parçası saatda bir neçə millimetr sürətlə hərəkət etdirilir.



Şəkil 11.1. Metalın zonada təmizlənməsi sxemi

1-təmiz bərk faza, 2 – ərimə zonası,
3 – təmizlənməmiş bərk faza

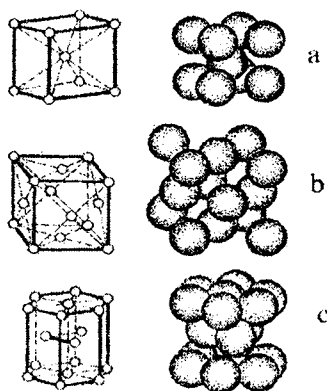
Prosesi bir neçə dəfə təkrar etməklə ən yüksək təmiz metal almaq olur. Əgər elektroliz üsulu ilə metalın təmizliyi 99,999% təşkil edirsə, bu halda kənar qarışıqların miqdarı faizin milyonda bir hissəsindən çox olmur. Zonada təmizlənmə üsulundan istifadə edərək germanium, silisium, qalay, alüminium, bismut və qalliumu təmizləyirlər.

11.4. Metalların quruluşu

Kristalların daxili quruluşunun öyrənilməsi 1912-ci ildə rentgen şüalarının difraksiyası kəşf edildikdən sonra mümkün olmuş və bunun əsasında rentgen-quruluş analiz üsulu işlənib hazırlanmışdır. Bu üsulla bütün metalların kristal qəfəsinin tipi və parametrləri müəyyən edilmişdir. Metalların kristal qəfəsi müxtəlifdir. Bununla belə, əksər metallar üçün üç tip qəfəs daha xarakterikdir: həcmdə mərkəzləşdirilmiş kub (Li, Na, K, V, Ce, Fe, Pb, W), səthdə mərkəzləşmiş kub (Al, Ca, β -Fe, Ni, Cu, Ag, Au) və heksaqonal qəfəs (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn). 11.2-ci şəkildə kristal qəfələrin əsas tipləri verilmişdir.

Metalların kristal qəfəsində hər ion 8-12 başqa ionla əhatə olunur. Əgər bir metal ionunun koordinasiya ədədi 12, başqasınınkı 10-a

bərabərdirsə, deməli, birinci metalın kristalı daha yığcam quruluşa malikdir.



Şəkil 11.2. Metallərin kristal qəfəslərinin əsas tipləri:
a – həcmdə mərkəzləşmiş kub, b – səthdə mərkəzləşmiş kub, c – hekşaqonal qəfəs

Metallərin polikristalları kiçik ölçülü olur. Odur ki, hər bir metal çoxlu miqdarda polikristallardan ibarətdir. Buna polikristal quruluş deyilir. Metalı təşkil edən kiçik kristallar düzgün formada olmur. Hazırda yarımkəçirici texnikası üçün yarımkəçirici materialların mükəmməl quruluşlu monokristallarını alırlar. Metalda polikristalların yerləşməsi, onların forma və ölçüsü metalloqrafik üsullarla öyrənilir. Bunlardan ən geniş istifadə olunan cilalanmış metal parçasının mikroskopik analiz üsuludur.

11.5. Yarımkəçiricilər

Yarımkəçiricilərin əsas xüsusiyyətlərindən biri odur ki, onlar adi şəraitdə elektriki pis keçirdikləri halda, temperaturun, işıqın və başqa xarici faktorların təsiri nəticəsində keçiricilik qabiliyyəti artır. Yarımkəçiricilərin elektrikkeçirmə qabiliyyəti mütləq sıfır (0°K) yaxın temperaturda tamamilə itir və onlar özlərini dielektrik (izolyator) kimi aparır. Əksinə, temperatur artdıqda, yarımkəçiricilərin elektrikkeçirmə qabiliyyəti artır (dielektriklərdə bu xassə zəifdir) və bununla da onlar

metallardan fərqlənir. Beləliklə, yarımkeçiricilər metallarla dielektriklər arasında orta mövqə tutur.

Metalların (birinci növ keçiricilərin) elektrikkeçiriciliyi $10^4 \div 10^6 \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ arasında dəyişir. Dielektriklərdə valent elektronları ilə keçiricilik zonası arasında olan qadağan olunmuş zona (ΔE) böyük olduğundan, onların xüsusi elektrikkeçiriciliyinin qiyməti kiçik olur ($10^{-10} \div 10^{-22} \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$). Yarımkeçiricilərin xüsusi elektrikkeçiriciliyi onların iş şəraitindən asılı olaraq geniş intervalda ($10^3 \div 10^9 \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) dəyişə bilər.

Hazırda texnikanın müxtəlif sahələrində bəsit və mürəkkəb maddələrdən yarımkeçirici kimi istifadə olunur. Bu qrup maddələrə silisium, germanium, bor, fosfor, arsen, selen, tellur, oksidlərdən Cu_2O , ZnO , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , sulfidlərdən ZnS , HgS , I və II qrup metallarının selenidləri, telluridləri və başqaları daxildir. Yarımkeçiricilər yüksək təmizliyə malik olan kristal maddələrdir. Kənar qarışıqların əksəriyyəti onların xassəsini kəskin dərəcədə dəyişdirir. Məsələn, germaniumun hər 10^{10} atomunda olan cəmi bir nikel atomu, başqa sözlə desək, 1 q nikel 10 min ton germaniumu yararsızlaşdırır. Bununla belə, əlavə edilən xüsusi aşqarların hesabına yarımkeçiricilərin elektrikkeçiriciliyini artırmaq olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, eyni elementin allotropik şəkildəyişmələri yarımkeçirici xassələrinə görə bir-birindən kəskin fərqlənir. Məsələn, selenin modifikasiyalarından yalnız boz selen yarımkeçirici, qalanları isə dielektrikdir. Eləcə də, ağ qalay metal keçiriciliyinə malik olduğu halda, boz qalay yarımkeçiricidir.

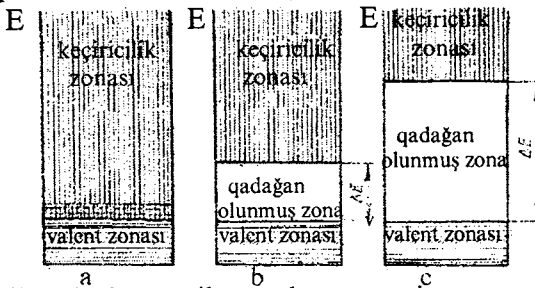
Metalların, yarımkeçiricilərin və dielektriklərin elektrikkeçiriciliyinin müxtəlif olması energetik zonalar nəzəriyyəsinə əsasən izah edilir. Bu nəzəriyyəyə görə hər bir kristal maddə müxtəlif enerji ehtiyatına malik olan üç zonadan ibarətdir. Bunlardan birincisi valent elektronları yerləşən aşağı və ya valent zonasıdır ki, o atomun əsas zonasını təşkil edir. Üçüncü zona keçiricilik zonasıdır. Hər iki zona bir-birindən qadağan olunmuş ikinci zona vasitəsilə ayrılır.

Metallarda valent zonası elektronlarla qismən və ya tamamilə tutulmuşdur. Qələvi metallarda yalnız bir valent elektronu olduğundan, onların kristalında valent zonası yarıya qədər tamamlanmışdır. Odur ki, cüzi həyəcanlanma nəticəsində s-valent elektronları metalın elektrikkeçiriciliyini təmin edir. Atomda iki valent elektronu olduqda (məsələn, IIA qrup elementlərində) s-orbitalı tamamlanmış olur. Lakin

atomda s- və p-səviyyələri energetik cəhətdən yaxın olduqda (məsələn, maqneziumda 3s- və 3p-səviyyələri), onların orbitalları qapanır və bu halda da valent elektronları həmin orbitalların tamamlanması üçün kifayət etmir. Beləliklə, metallarda valent zonası ilə keçiricilik zonası (həyəcanlanmış zona) qapandığı üçün onlarda qadağan olunmuş zona olmur (şəkil 11.3a).

Zonalar nəzəriyyəsinə görə elə bərk maddələr metal xassəsi göstərir ki, onların kristallarında keçiricilik zonası elektronla qismən tamamlanmış olsun. Həm də elektrikkeçiricilikdə valent elektronlarının hamısı deyil, yalnız aşağı enerjiyə malik olan boş orbitala keçən elektronlar iştirak edir. Temperatur artdıqda isə həyəcanlanmış elektronlar keçiricilik zonasına keçir və bununla da onların keçiricilik prosesindəki imkanı məhdudlaşır.

Bərk maddələrin atomlarında bütün energetik səviyyələr elektronla tamamlandıqda, onlar elektriki keçirmir və özlərini dielektrik kimi aparır (şəkil 11.3 c). Yarımkeçiricilərdə də əsas zona tamamlanmışdır. Lakin onlarda qadağan olunmuş zona dielektriklərə nisbətən ensizdir və cəmi 0,2-2,5 eV arasında dəyişir (germaniumda qadağan olunmuş zonanın eni 0,75 eV). Odur ki, xarici şəraitin təsiri nəticəsində kimyəvi rabitə qırılır və azad olunmuş elektronlar daha çox enerji ehtiyatına

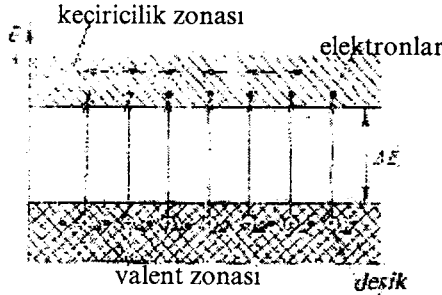


Şəkil 11.3. Energetik zonaların sxemi: a – metalda, b – yarımkeçiricidə, c – dielektrikdə (ΔE – qadağan olunmuş zonanın enidir)

malik olduğundan, qadağan edilmiş zonanı (maneəni) dəf edərək keçiricilik zonasına daxil olur və bununla da maddənin elektrikkeçiriciliyinə imkan yaranır. Dielektriklərdə qadağan olunmuş zonanın eni o qədər çoxdur (3-5 eV) ki, hətta ərimə temperaturunda belə elektronlar onu keçə bilmir.

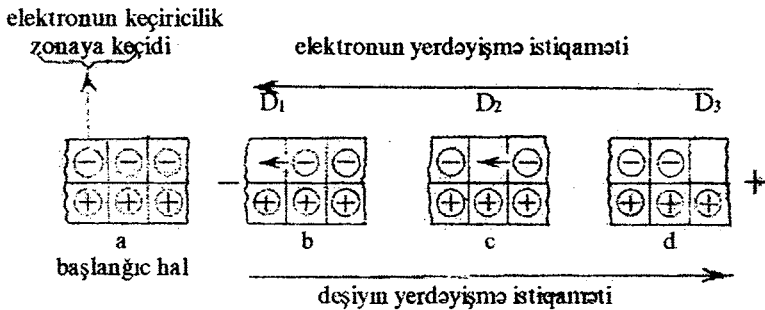
Yarımkeçiricilərdə elektrikkeçiriciliyin mexanizmi energetik zonalar nəzəriyyəsinə görə belə izah olunur. Yarımkeçirici maddə qızdırıldıqda

və ya şüalandırıldıqda elektronlardan bəziləri keçiricilik zonasına keçir və valent zonasında onun yeri boş qalır. Bu qayda ilə həmin zonada müsbət yüklənmiş dəşik əmələ gəlir (şəkil 11.4).



Şəkil 11.4. Elektrik keçiriciliyin (xüsusi keçiriciliyin) sxemi

Elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində keçiricilik zonasına keçən elektronlar valent zonasında əmələ gələn boş yerə keçir və yeni dəşik əmələ gəlir ki, ora da növbəti elektron keçir və beləliklə proses davam edir. Elektronun bu qayda ilə keçidi dəşiklərin yerdəyişmə istiqamətinin əksinə olur (şəkil 11.5).



Şəkil 11.5. Yarımkəçiricilərdə dəşik keçiriciliyinin (elektron keçiriciliyinin) əmələgəlmə sxemi: elektronun üç xana sol tərəfə keçidi, dəşiyin üç xana sağ tərəfə yerdəyişməsinə ekvivalentdir. D_1 , D_2 , D_3 dəşiklərdir

Beləliklə, yarımkeçiricilərdə elektrikkeçiriciliyi həm elektronların, həm də valent zonasında əmələ gələn dəşiklərin hesabına mümkün olur. Keçiriciliyin bu növləri uyğun olaraq elektron keçiriciliyi (n – növ) və dəşik keçiriciliyi (p –növ) (n və p hərfləri latınca neqative – mənfi və positive – müsbət sözlərindən götürülmüşdür) adlanır.

Temperaturun və ya şüalanmanın artmasından asılı olaraq keçiricilik zonasına keçən elektronların sayı və bununla əlaqədar olaraq dəşiklərin sayı da artır ki, bu da yarımkeçiricilərin elektrikkeçiriciliyinin artmasına səbəb olur.

Yarımkeçiricilərə bəzi kənar atomların əlavə edilməsi valent elektronları ilə dəşiklərin nisbətini dəyişir və bu zaman ya elektron keçiriciliyi (maddənin özünəməxsus keçiriciliyi), ya da dəşik keçiriciliyi güclənir. Məsələn, germaniumun hər atomunda dörd valent elektronu yerləşir: $4s^2 4p^2$. Onun kristalına arsen atomları əlavə edildikdə o, özünün beş valent elektronunun ($4s^2 4p^3$) dördünü onu əhatə edən germanium atomu ilə rabitəyə sərf edir. Beşinci elektron isə sanki artıq qalır və asanlıqla həyəcanlanaraq keçiricilik zonasına daxil olur.

Beləliklə, arsen germaniumun elektron keçiriciliyini gücləndirir. Elektron keçiriciliyini gücləndirən qarışıqlara donor qarışıqlar deyilir. Germanium və silisium üçün V A qrup elementləri donor rolunu oynayır. Energetik cəhətdən donor qarışığının rolu onunla izah edilir ki, bu halda kovalent rabitə qırılmaz, lakin qadağan olunmuş zonanın eni kəskin surətdə azalır.

Germaniumun kristalına bor atomları ($2s^2 2p^1$) əlavə edildikdə o özünün çatışmayan bir elektronunu onunla qonşu olan germanium atomundan alır və beləliklə, germaniumun kristalında dəşik əmələ gəlir. Alüminium, qallium və indium, germanium və silisiumun dəşik keçiriciliyini gücləndirir. Dəşik keçiriciliyini gücləndirən qarışıqlara *akseptor qarışıqlar* deyilir.

Bu sahədə görkəmli alim, professor Ə.Quliyevin çoxkomponentli yarımkeçirici xalkogenid sistemlərində faza tarazlıqları və metal ərintilərin termodinamikası sahələrindəki işləri qeyd edilməlidir. Yarımkeçiricilərin texnikada rolu olduqca böyükdür. Onlardan günəş enerjisini elektrik enerjisinə çevirmək üçün batareyalar hazırlanır. Dəyişən cərəyanı sabit cərəyanə çevirmək üçün germanium, silisium və ya seləndən hazırlanmış düzləndiricilər, həmçinin civə düzləndiricilərindən çox-çox kiçik olur. Yarımkeçirici ötürücülərin tətbiqi texnoloji proseslərin avtomatlaşdırılmasına və onların məsafədən idarə olunmasına imkan verir. Radiotexnikada yarımkeçirici diod və triodların tətbiqi

radiolampaları əvəz edir. Hazırda radioaktiv şüalanma enerjisini elektrik enerjisinə çevirmək üçün atom yarımkəçirici batareyaları adlanan cihazlar hazırlanır.

Yarımkəçirici cihazlardan kənd təsərrüfatında da istifadə olunur. Havanın nəmliyi, temperaturu və atmosfer təzyiqi dəyişdikdə, yarımkəçiricinin elektrik müqaviməti də qanunauyğun şəkildə dəyişir. Onu ölçməklə torpağın temperaturunu müxtəlif dərinliklərdə təyin etmək olur. Ümumiyyətlə, texniki tərəqqinin inkişafı ilə əlaqədar olaraq, yarımkəçiricilərin tətbiq sahəsi də genişlənir.

11.6. Ərintilər

Metalların bir çoxu maye halda bir-birində həll olaraq homogen qarışıqlar əmələ gətirir və onların kristallaşması nəticəsində müxtəlif tərkibli ərintilər alınır. Ərintilər nəinki müxtəlif metalların, həm də metallarla qeyri-metalların qarışığından da əmələ gəlir. Onlar iki üsulla alınır:

1. Metallar birlikdə əridilərək soyudulur.
2. Metal tozlarının qarışığı yüksək təzyiq və temperaturda bişirilir (tozvari metallurgiya üsulu).

Ərintilər metallar kimi xüsusi parlaqlığa, elastikliyə və başqa xassələrə malik olur. Lakin ərintilər metallardan fərqli olaraq bir sıra üstünlüklərə malikdir. Onlar korroziyaya, yüksək temperatura, sürtünməyə qarşı davamlılığı ilə metallardan xeyli fərqlənir. Ərintilərin istilik və elektrikkeçirməsi tərkibindəki metallara nisbətən aşağı olur. Məsələn, 99,87% Cu və 0,13% Pb olan ərintinin elektrikkeçiriciliyi saf misinkinə nisbətən 27% azdır. Ərintilərin ərimə temperaturu onu təşkil edən metalların ərimə temperaturundan az olur. Məsələn, 36% Pb ($t_s=327^{\circ}\text{C}$) və 64% Sn-dən ($t_s=232^{\circ}\text{C}$) ibarət xəlitənin ərimə temperaturu ($t_s=181^{\circ}\text{C}$) həmin metalların ərimə temperaturundan çox aşağıdır. Ərintilərin bərkliyi, adətən, onları təşkil edən komponentlərə nisbətən yüksək, plastikliyi isə az olur. Məsələn, volframla kobaltın pobedit adlı ərintisi bərkliyə görə almaza yaxındır. Alüminium saf halda yumşaq metal olduğu halda ona bir qədər Cu, Mg, Mn, Fe və Si əlavə edildikdə alınan ərintinin (duralümin) bərkliyi xeyli yüksək olur. Məişətdə geniş istifadə olunan polad və çuqun dəmirlə karbonun ərintisindən ibarətdir. Çuqunda karbonun miqdarı polada nisbətən çox olduğundan kövrək olur.

Ərintilərin xüsusi keçiricilik müqaviməti də onu təşkil edən komponentlərinkindən yüksək olur. Məsələn, nixromun (20% xrom+80% nikel) müqaviməti $110 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ olduğu halda, xromun və nikelin müqaviməti uyğun olaraq $15 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və $7 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir. Buna görə də təcrübədə saf metallardan az hallarda istifadə olunur. Ərintilər müasir texnikada konstruksiya materialı kimi mühüm yer tutur. Hazırda sənayedə tətbiq olunan ərintilərin sayı 5000-dən çoxdur. Ərintilərin bir sıra fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün legirləyici (latınca əlaqə yaratmaq, birləşmək deməkdir) əlavələrdən (xrom, nikel, manqan, molibden, vanadium və s.) istifadə edilir.

P.P.Anosov və D.L.Çernov müəyyən etmişlər ki, ərintinin xassələri yalnız onların tərkibindən deyil, həm də kristal quruluşundan asılıdır. Ərintilərin kristal quruluşunu öyrənmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Ərintinin mikroquruluşu mikroskopik üsulla, kristal qəfəsinin quruluşu və kristalların yerdəyişmə qaydası isə rentgen quruluş analizi ilə öyrənilir. Ərintilərin bərkimə prosesində bir neçə tipik hal ola bilər.

1. Metallar maye halda bir-birində istənilən nisbətdə həll olur. Kristallaşma prosesində bu nisbət saxlanılır və nəticədə bircinsli bərk məhlul alınır. Bərk məhlulların iki növü vardır: əvəz olunmuş və daxil olunmuş bərk məhlul. Əsas metalın kristal qəfəsinin düyünlərindəki ionlar digər metalın ionları ilə qismən əvəz olunursa, onda əvəz olunmuş bərk məhlul alınır. Bu halda ərintini təşkil edən metalların kristal qəfəsləri eyni tipli, onların atomlarının ölçüləri isə bir-birinə yaxın olmalıdır. Əgər metallardan birinin atomlarının və ya qeyri-metal atomlarının ölçüləri digər metalın atomlarının ölçüsündən kiçik olarsa, onda daxil olma bərk məhlul əmələ gəlir. Qeyri-metallardan hidrogen ($r=0,046 \text{ nm}$), azot ($r=0,071 \text{ nm}$) və karbonun ($r=0,077 \text{ nm}$) atom radiusları kiçik olduğu üçün metal atomunun arasında olan boşluqlara daxil olaraq daxil olma bərk məhlul əmələ gətirir. Atom radiusları yaxın olan metallar mis ($r=0,12 \text{ nm}$), gümüş ($r=0,144 \text{ nm}$), nikel ($r=0,124 \text{ nm}$) və platin ($r=0,13 \text{ nm}$) öz aralarında fasiləsiz bərk məhlul əmələ gətirir. Belə ərintilər komponentlərinə nisbətən kimyəvi cəhətdən davamlı və plastik olmaqla yanaşı, elektriki daha yaxşı keçirir.

2. Metallar əridilmiş halda bir-birilə istənilən miqdarda qarışsa da, bərkidikdən sonra alınan ərinti bircinsli olmur. Bərk halda onların həll olması məhdudlaşır. Əmələ gələn kütlə hər iki metalın kiçik

kristallarından ibarət olur. Bu hal qurğuşun-qalay, kadmium-bismut, gümüş-qurğuşun və s. sistemlərin bərkimə prosesində müşahidə edilir. Belə sistemlərə evtektika əmələ gətirən sistemlər deyilir.

3. Metallar bir-birilə qarışmır və yağ-su sistemində olduğu kimi təbəqələşmə baş verir. Bərkidikdən sonra alınan metal parçasının ayrı-ayrı hissələrinin kimyəvi tərkibi müxtəlif olur. Belə ərintilər mexaniki qarışıq təşkil edir. Təbəqələşmə kimyəvi xassəcə bir-birindən kəskin fərqlənən metallar arasında müşahidə edilir. Misal olaraq, sink-qurğuşun, dəmir-qurğuşun, natrium-alüminium və s. ərintiləri göstərmək olar.

4. Ərintini əmələ gətirən metallar bir-birilə kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir. Bunlara intermetallik (metallararası) birləşmələr deyilir. Bu halda ərinti sərbəst metalların kristalları ilə əmələ gəlmiş birləşmənin kristallarından ibarət olur. CuZn , CuZn_3 , Cu_5Zn_8 , Na_2Pb_5 , Na_4Pb , AuZn , Au_3Zn_5 , Mg_2Pb intermetallik birləşmələrdir. Onların əmələ gəlməsi valentlik qaydasına tabe olmadığından atomlararası rabitələr qarışıq xarakter daşıyır və dəyişən tərkibli olur. Belə birləşmələrin mümkün olması haqqında ilk dəfə 1800-cü illərdə fikir yürüdən fransız alimi Bertolle olmuş və hazırda onlara *bertollidlər* deyilir. İntermetallik birləşmələrin bəzilərində (məsələn, Mg_2Pb , CuZn) metallar valentliklərinə uyğun olaraq birləşir. Aşağıda geniş tətbiq edilən bəzi ərintilərin tərkibləri verilir:

Adı	Tərkibi, %-lə
Tunc	Cu (90%), Sn (10%)
Tompak	Cu (90%), Zn (10%)
Çuqun	Fe (93%), C (1,7-4,5%), qalanı Si, Mn, P, S
Bürünc	Cu (57-60%), Zn (40-43%)
Melxior	Cu (68%), Ni (30%), Fe (1%), Mn (1%)
Vud	Bi(50%),Pb (25%), Sn (12,5%), Cd (12,5%)
Elektron	Mg (87-96%), Al(3-10%), Zn (1-3%),
Neyzilberg	Cu (65%), Zn (20%), Ni (15%)
Nixrom	Ni(80%), Cr (20%)
Manqanın	Cu (85%), Mn (12%), Ni (3%)
Düralümin	Al (94%), Cu, Mg,Mn,Fe,Si (6%)
Silumin	Al (85-90%), Si (10-15%)
Ferroxrom	Fe (40%), Cr(60%)
Pripoy	Sn (67%), Pb (33%)
Konstantan	Cu (60%), Ni (39%), Mn (1%)

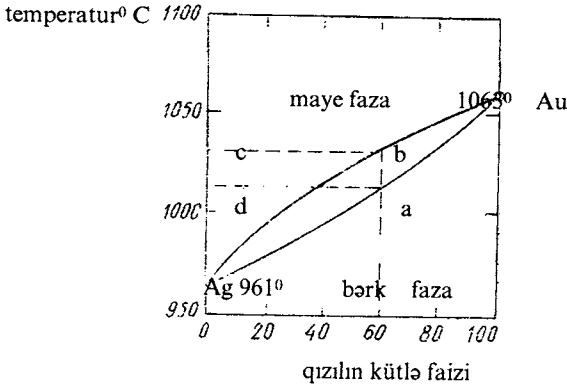
İntermetallik birləşmələr bir sıra xassələrinə görə metallara oxşar olur. Lakin saf metallardan fərqli olaraq onların kristalları kövrək, elektrik və istilikkeçirməsi isə zəifdir. İntermetallik birləşmələrdən və onların ərintilərindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə edilir. Bu cür birləşmələr lazer və yarımkeçirici texnikasında tətbiq edilir. Onların bəziləri (Nb_3Sn) ifrat keçirici kimi də əhəmiyyətlidir.

11.7. Fiziki-kimyəvi analiz

Rus alimi N.S.Kurnakov ərintilərin quruluşunu öyrənmək üçün mikroskopik və rentgen-quruluş analiz üsulları ilə yanaşı fiziki-kimyəvi analiz üsulundan da istifadə etmişdir. Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, hər bir ərintinin fiziki xassələri onun tərkibinin miqdarca dəyişməsindən asılı olaraq öyrənilir. Bu məqsədlə əvvəl ərintinin hər hansı bir fiziki xassəsi (ərimə temperaturu, sıxlığı, elektrikkeçiriciliyi və s.) onun tərkibindən asılı olaraq öyrənilir və alınan nəticəyə əsasən tərkib-xassə diaqramı tərtib edilir. Absis oxunda sistemin komponentlərin faizlə tərkibi, ordinat oxunda isə onun öyrənilən xassəsi göstərilir.

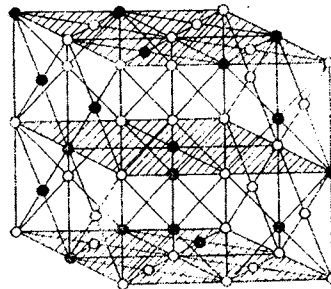
Fiziki-kimyəvi analiz üsullarından ən çox tətbiq olunan 1860-cı ildə D.K.Çernov tərəfindən təklif edilmiş termiki analiz üsuludur. Termiki analizə əsasən ərintini təşkil edən komponentlərin faizlə miqdarından asılı olaraq, onun ərimə temperaturu öyrənilir və əldə edilən nəticələr qrafiki olaraq hal diaqramları şəklində verilir. Bunlardan bərk məhlul əmələ gətirən Ag-Au sisteminin hal diaqramı 11.6-cı şəkildə verilmişdir.

Diaqramda gümüş-qızıl sistemini iki əyri xarakterizə edir. Üstdəki əyri *likvidus* (yunanca maye deməkdir), altdakı əyri isə *solidus* (yunanca bərk deməkdir) xətləridir. Likvidus və solidus xətləri arasındakı ikifazlı sahədə bərk məhlul kristalları maye faza ilə tarazlıqda olur. Bu xətlər arasındakı temperatur fərqi *kristallaşma intervalı* adlanır. Likvidus xəttindən yuxarı hissədə sistem birfazlı mayedən, solidus xəttindən aşağı hissədə isə birfazlı bərk məhlul kristallarından ibarətdir. Üstdəki əyri maye fazanın bərkimə temperaturunu, altdakı əyri isə ərintinin ərimə temperaturunun tərkibdən asılılığını göstərir. Əyrilərin vəziyyətindən göründüyü kimi,



Şəkil 11.6. Ag-Au sisteminin hal diaqramı

tərkibində 60% qızıl olan ərintinin ərimə temperaturunun başlanğıcı d nöqtəsinə, həmin tərkibli maye fazanın bərkimə temperaturunun başlanğıcı isə c nöqtəsinə uyğun gəlir. Deməli, bərk məhlul əmələ gətirən ərintilərin ərimə və bərkimə temperaturları bir-birindən fərqlənir. Belə ərintilərin iki komponentli olmasına baxmayaraq, onlar adi məhlullar kimi birfazlı sistemlərdir. Bərk məhlulların kristal qəfəsi hər iki metalın izomorf kristallarından ibarət olur (şəkil 11.7). Şəkildən görüldüyü kimi, qəfəsin düyün nöqtələrində mis və ya nikel atomları yerləşir.



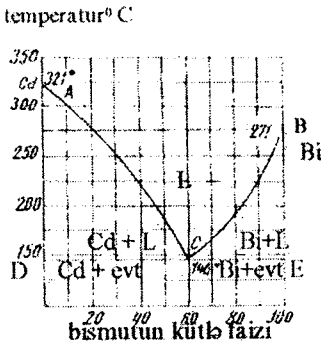
Şəkil 11.7. Cu – Ni sisteminin kristal qəfəsinin sxemi

Qızıl-platin, manqan-dəmir kimi ərintilərin hal diaqramları da gümüş-qızıl sisteminin hal diaqramı tipindədir.

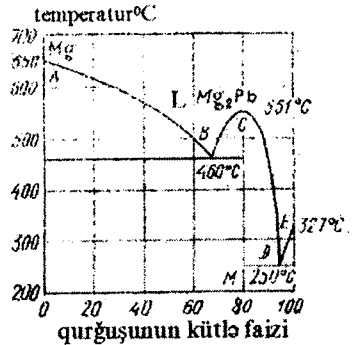
Kimyəvi birləşmə və bərk məhlul əmələ gətirməyən sadə evtektik sistemə misal olaraq, kadmium-bismut sistemini göstərmək olar (şəkil 11.8).

İki komponentli sistemlərin halı üç parametrlə – təzyiq, temperatur və tərkiblə xarakterizə olunur. Buna görə iki komponentli sistemin halını təzyiq-temperatur-tərkib koordinatlarında faza-hal diaqramı şəklində göstərilir. Lakin belə diaqramlar, adətən, sabit təzyiqdə qurulduğundan hal diaqramları temperatur-tərkib koordinatlarında qurulur.

Fərz edək ki, A və B komponentləri maye fazada bir-birində istənilən nisbətdə həll olur, bərk fazada isə həll olmur. Belə hallarda bircinsli maye ərinti kristallaşdıqda komponentlərin təmiz qarışığına ayrılır. Bu növ sistemlər evtektik hal diaqramı ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 11.8. Cd-Bi sisteminin hal diaqramı



Şəkil 11.9. Mg-Pb sisteminin hal diaqramı

Belə sistemlər müxtəlif kristal quruluşa və kristal qəfəs parametrləri əsaslı fərqlənən elementlər və kimyəvi birləşmələr arasında müşahidə olunur. Diaqramda ACB xəttindən yuxarı sahədə sistem birfazlı maye halda olur (maye hal L ilə göstərilir). ACD sistem ikifazlı olub, maye və Cd –un kristallarından, BCE sahəsi isə maye faza ilə Bi-un kristallarından ibarətdir.

Kristallaşmanın başlanmasına uyğun temperaturu göstərən xətt (ACB) likvidus xətti adlanır. AC xətti Cd-un, BC xətti isə Bi-un kristallaşma temperaturunun tərkibdən asılılığını göstərir. Diaqramda DE xəttindən aşağı sahə Cd+evtektika və Bi+evtektikadan ibarət bərk

fazadır. Sistemin maye haldan tamamilə bərk hala keçməsinə göstərən xətt (DE) solidus xətti adlanır.

Şəkildə A və B nöqtələri uyğun olaraq kadmiumun (321°C) və bismutun (271°C) ayrılıqda ərimə temperaturunu göstərir. Əyrinin gedişi göstərir ki, kadmiumun üzərinə bismut əlavə etdikcə, ərintinin ərimə temperaturu əvvəl C nöqtəsinə qədər azalır, sonra isə tədricən artaraq B nöqtəsinə çatır ki, bu da təmiz bismutun ərimə temperaturuna müvafiqdir. Bismutun üzərinə əlavə edilən kadmiumun miqdarı tədricən artırıldıqda da sistemin ərimə temperaturu C nöqtəsinə qədər azalır və nəhayət artaraq A nöqtəsində kadmiumun ərimə temperaturundan ibarət olur. Beləliklə, C nöqtəsi kadmium-bismut ərintisinin ən aşağı ərimə temperaturuna uyğun gəlir. Ərintinin malik olduğu ən aşağı ərimə temperaturu evtektik nöqtə, bu nöqtəyə uyğun gələn tərkib isə evtektik qarışıq və ya *evtektika* (yunanca asan əriyən deməkdir) adlanır. Nəzərdən keçirilən kadmium-bismut sisteminin evtektik nöqtəsi 146°C -dir. Bu temperatura uyğun gələn evtektika 60% bismutdan və 40% kadmiumdan ibarətdir.

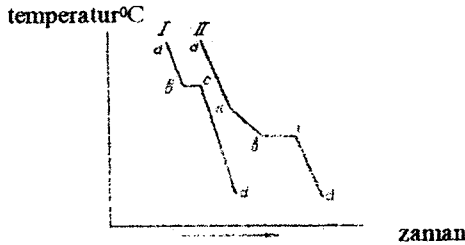
Metalloqrafik (mikroskopik) tədqiqat göstərir ki, başqa temperatur nöqtələrindən fərqli olaraq, evtektik nöqtədə ərinti onu təşkil edən komponentlərin mexaniki qarışığından ibarət olur. Qalay-qurğuşun, bismut-qurğuşun, alüminium-qalay, sink-qalay sistemlərində də evtektika əmələ gəlir.

Çox hallarda elementlər bir-birilə müxtəlif kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir. Kimyəvi birləşmənin kristal qəfəsi, adətən, elementlərin krsital qəfəsindən fərqli olur.

Kimyəvi birləşmədən ibarət olan ərintilərə misal olaraq, Mg-Pb sistemin hal diaqramı 11.9-cu şəkildə verilmişdir. Şəkildə əyrinin C nöqtəsi (maksimal nöqtə) kimyəvi birləşmənin (Mg_2Pb) ərimə temperaturunu (551°C), B və D nöqtələri isə onun evtektik nöqtələrini (460°C , 250°C) göstərir. Beləliklə, intermetallik ərintiləri xarakterizə edən hal diaqramlarındakı əyridə kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsini göstərən maksimum nöqtədən başqa, evtektik nöqtələr də olur. Əyridə maksimum nöqtəsi çox olarsa, deməli, ərintini təşkil edən komponentlər tərkibindən asılı olaraq bir neçə birləşmə əmələ gətirə bilər.

Sistemin halını xarakterizə edən diaqramları soyuma əyrilərinə görə tərtib edirlər. 11.10-cu şəkildə təmiz maye metalla (I əyri), iki metaldan ibarət olan maye ərintinin (II əyri) zamandan asılı olaraq

soyuma ayrıları verilmişdir. Birinci əyrinin gedişi göstərir ki, metal hələ maye halda olduqda onun temperaturu tədricən azalır (əyrinin ab hissəsi). Sonra əyri müəyyən bucaq altında sınır və bu da bərk fazanın əmələgəlmə başlanğıcını göstərir. Əyrinin bu hissəsi bərkimə prosesi qurtarana qədər absis oxuna paralel şəkildə davam edir. Əyrinin qalan hissəsi (cd) bərk metalın tədricən soyumasını xarakterizə edir.



Şəkil 11.10. Soyuma ayrıları

Fərz edək ki, təmiz maddə ərimə temperaturundan yüksək temperatūra kimi qızdırılmışdır və onun halı a nöqtəsi ilə xarakterizə olunur. Mayeni soyutduqda onun temperaturu ab xətti boyunca azalır və b nöqtəsində temperaturun aşağı düşməsi dayanır. Kiçik vaxt intervalında temperatur sabit qalır. bs hissəsində temperaturun sabit qalması mayenin kristallaşması zamanı kristallaşma istiliyinin ayrılması ilə əlaqədardır. Bu zaman ayrılan kristallaşma istiliyi maddəni əridərkən sərf olan istiliyi tamamilə kompensasiya edir.

Müəyyən tərkibli iki komponentli maye sistemin soyuması zamanı k nöqtəsinə uyğun temperaturda maye fazadan ilkin kristallar ayrılır və kristallaşma b nöqtəsinə uyğun temperaturda başa çatır. Kristallaşmanın birinci mərhələsində (kb) ayrılan kristallaşma istiliyi ərimə zamanı udulan istiliyi qismən kompensasiya etdiyindən soyuma əyrisində dönüş nöqtəsi (k), evtektik tərkib kristallaşdıqda isə ayrılan istilik əriməyə sərf olunan istiliyi tamamilə kompensasiya etdiyindən soyuma əyrisində üfqü hissə (bc) müşahidə olunur. ak hissədə sistem maye, kc hissədə maye və bərk, cd hissədə isə bərk halda olur. Beləliklə, saf maddələrdən fərqli olaraq iki komponentli sistemlər sabit temperaturda deyil, müəyyən temperatur intervalında kristallaşır.

Ərintinin soyuma prosesi təmiz metalın soyumasından fərqlənir. Bu halda ərintinin bərk fazasının başlanğıcına uyğun gələn temperatur

onu təşkil edən metalların kristallaşmasının başlanğıc temperaturuna nisbətən aşağı olur. Soyumanın sonrakı prosesində elə temperatur yaranır ki, ərinti iki metaldan birinə nisbətən doymuş olur və kristallaşaraq çökür. Bu zaman əmələ gələn kristallaşma istiliyi hesabına sistemin soyuması bir qədər yavaşır və buna görə də əyrinin k nöqtəsində sınıq əmələ gəlir. Daha sonra əyri b nöqtəsində yenidən sınır ki, bu da ərintidə bir metalın kristalları ayrıldıqca başqa metalın miqdarının artması ilə izah olunur. Nəhayət, elə hal yaranır ki, ərinti hər iki metala görə doymuş olur, yəni evtektik tərkib əmələ gəlir. Evtektikanın bərkiməsi sabit temperaturda gedir və əyrinin bc hissəsinə uyğun gəlir. Əyrinin cd hissəsi ərintinin tam kristallaşdırdıqdan sonrakı soyumasını göstərir. Bu qayda ilə bir neçə soyuma əyriləri əsasında verilən sistemin hal diaqramını tərtib edirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Н.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. М., 1988.
2. М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
3. Ş.Ə.Musayev, S.İ.Sadıxzadə, S.Ə.Novruzov. Ümumi kimya. B., 1989.
4. T.N.Quliyev. Atomun quruluşu və elementlərin dövri sistemi. B., 2004.
5. Z.Ş.Qarayev. Qeyri-üzvi kimya. B., 1983.
6. Н.Л.Глинка. Общая химия. Л., 1984.
7. Я.А.Угай. Общая и неорганическая химия. М, 2000.
8. Н.Н.Павлов. Общая и неорганическая химия. М., 2002.
9. Р.Р.Салем, А.Ф.Шароварников. Общая химия. М., 2002.
10. Н.Г.Коржуков. Общая и неорганическая химия. М., 2004.
11. Р.А.Лидин, Л.Ю.Аликберова. Общая и неорганическая химия в вопросах. М., 2004.
12. Я.И.Михайленко. Курс общей и неорганической химии. М., 1966.
13. С.С.Аленин, Г.Ф.Фадеев. Неорганическая химия. М., 1979.
14. Л.И.Мартиенко, В.И.Спицын. Методические аспекты курса неорганической химии. М., 1983.
15. Ю.К. Делимарский. Неорганическая химия. К., 1973.
16. Общая химия. Под редакцией Е.М.Соколовской, Г.Д.Вовченко, Л.С.Гузея. М., 1986.
17. И.А.Зубович. Неорганическая химия. М., 1989.
18. О.С.Зайцев. Общая химия. М., 1990.
19. Г.П.Лучинский. Курс химии. М., 1985.
20. В.В.Фролов. Химия. М., 1986.
21. Дж.Хьюи. Неорганическая химия. М., 1987.
22. А.Г.Бесчастнов. Общая химия. Минск 1977.
23. Курс общей химии. Под редакцией Н.В.Коровина. М., 1981.
24. Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин, М.В.Панков. Современный курс для поступающих в ВУЗы. М., 2000.
25. Г.П.Хомченко, И.К.Цитович. Неорганическая химия. М., 1978.
26. V.M.Abbasov, A.M.Məhərrəmov, M.M.Abbasov, M.B.Babanlı, A.M.Tağıyeva. Ümumi kimyanın əsasları. B., 2000

D.İ.MENDELEYEVİN KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN DÖVRİ CƏDVƏLİ

DÖVR LƏR	SİRALAR	QRUPLAR																nısa (atom) nömrəsi						
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		nısa atom kütləsi	valent elektronlar					
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b							
1	1	H Hidrogen																		1 He Helium		2		
2	2	Li Lithium 2s ¹		3 Be Berillium 2s ²		4 B Bor 2s ² 2p ¹		5 C Karbon 2s ² 2p ²		6 N Azot 2s ² 2p ³		7 O Oksigen 2s ² 2p ⁴		8 F Fluor 2s ² 2p ⁵		9 Ne Neon 2s ² 2p ⁶		10						
3	3	Na Natrium 3s ¹		11 Mg Magneziyum 3s ²		12 Al Alüminium 3s ² 3p ¹		13 Si Silisium 3s ² 3p ²		14 P Fosfor 3s ² 3p ³		15 S Kükürd 3s ² 3p ⁴		16 Cl Xlor 3s ² 3p ⁵		17 Ar Argon 3s ² 3p ⁶		18						
4	4	K Kalium 4s ¹		19 Ca Kalsium 4s ²		20 Zn Skandium 4s ²		21 Sc Titan 3d ¹ 4s ²		22 Ti Vanadium 3d ² 4s ²		23 V Xrom 3d ³ 4s ²		24 Cr Mangan 3d ⁵ 4s ¹		25 Mn Demir 3d ⁵ 4s ²		26						
5	5	Cu Mis 3d ¹⁰ 4s ¹		29 Zn Sink 3d ¹⁰ 4s ²		30 Ga Qaliium 4s ² 4p ¹		31 Ge Germanium 4s ² 4p ²		32 As Arsen 4s ² 4p ³		33 Se Selen 4s ² 4p ⁴		34 Br Brom 4s ² 4p ⁵		35 Kr Kripton 4s ² 4p ⁶		36						
6	6	Rb Rubidium 5s ¹		37 Sr Stronsium 5s ²		38 Y İttrium 4d ¹ 5s ²		39 Zr Sirkonium 4d ² 5s ²		40 Nb Niobium 4d ⁴ 5s ¹		41 Mo Molibden 4d ⁵ 5s ¹		42 Tc Teknesium 4d ⁵ 5s ²		43 Ru Rutenium 4d ⁷ 5s ¹		44						
7	7	Cs Sesium 4d ¹⁰ 5s ¹		55 Ba Barium 4d ¹⁰ 5s ²		56 La Lantan 5s ² 5p ¹		57 Ce Hafnium 5s ² 5p ²		58 Pr Tantal 5s ² 5p ³		59 Nd Volfram 5s ² 5p ⁴		60 Pm Renium 5s ² 5p ⁵		61 Sm Osmium 5d ¹ 6s ²		62						
8	8	Fr Fransium 7s ¹		87 Ra Radium 7s ²		88 Ac Aktinium 6d ¹ 7s ²		89 Th Rezerfordium 6d ² 7s ²		90 Pa Dübnium 6d ³ 7s ²		91 U Siborium 6d ⁴ 7s ²		92 Np Berilium 6d ⁴ 7s ²		93 Pu Plutonium 6d ⁵ 7s ²		94						
9	9	Au Qızıl 5d ¹⁰ 6s ¹		79 Hg Cıva 5d ¹⁰ 6s ²		80 Tl Tallium 6s ² 6p ¹		81 Pb Qurğuşun 6s ² 6p ²		82 Bi Bismut 6s ² 6p ³		83 Po Polonium 6s ² 6p ⁴		84 At Astat 6s ² 6p ⁵		85 Rn Radon 6s ² 6p ⁶		86						
10	10	Fr Fransium 7s ¹		87 Ra Radium 7s ²		88 Ac Aktinium 6d ¹ 7s ²		89 Th Rezerfordium 6d ² 7s ²		90 Pa Dübnium 6d ³ 7s ²		91 U Siborium 6d ⁴ 7s ²		92 Np Berilium 6d ⁴ 7s ²		93 Pu Plutonium 6d ⁵ 7s ²		94						
Bağ oksidlər		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄								
Uçucu oksidlər birləşmələr		RH ₄		RH ₃		RH ₂		RH																
*Lanta- noidlər	Ce Seriüm 140,12	58	59 Praseodim 140,91	60 Nd Neyodin 144,24	61 Pm Prometium [145]	62 Sm Samarium 150,35	63 Eu Evropium 151,96	64 Gd Gadoliniüm 157,25	65 Tb Terbiüm 158,92	66 Dy Dysprosiüm 162,50	67 Ho Holmiüm 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Tulium 168,93	70 Yb İtterbiüm 173,04	71 Lu Lutetsium 174,97									
**Akti- noidlər	Th Torium 232,03	90	91 Pa Protaktiniüm [231]	92 U Uran 238,03	93 Np Neyptunium [237]	94 Pu Plutoniüm [244]	95 Am Amerikium [243]	96 Cm Kürniüm [247]	97 Bk Berkeliüm [247]	98 Cf Kaliforniüm [251]	99 Es Eynsteiniüm [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendeleviüm [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lorensium [260]									

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
Kimya fənni. Materiya və maddə	5
Kimyanın qısa inkişaf tarixi	10

KİMYANIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

✓ I Fəsil. Kimyəvi anlayışlar və kimyanın əsas qanunları	16
+ 1.1. Atom-molekul nəzəriyyəsi	+ 16
+ 1.2. Nisbi atom və molekul kütlələri	18
+ 1.3. Atom kütlələrinin təyini	22
+ 1.4. Dülqonq-Pti qaydası	23
+ 1.5. Qazların molekul kütlələrinin təyini	+ 24
✓ 1.6. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu	27
✓ 1.7. Tərkibin sabitliyi qanunu	+ 29
+ 1.8. Ekvivalent . Ekvivalentlər qanunu	+ 30
1.9. Həndəsi nisbətələr qanunu	+ 34
✓ 1.10. Həcm nisbətələr qanunu	35
✓ 1.11. Avoqadro qanunu	+ 36
✓ 1.12. Qazların kinetik nəzəriyyəsi	42
✓ II Fəsil. Atomun quruluşu və D.İ.Mendeleyevin dövrü qanunu	+ 46
✓ 2.1. Atomun quruluşu haqqında ümumi məlumat və Rezerfordun atomun planetar modeli	46
✓ 2.2. Atomun quruluşu haqqında Bor nəzəriyyəsi	+ 52
2.3. Atomun kvant-mexaniki modeli	62
✓ 2.4. Kvant ədədləri. <u>Pauli prinsipi</u>	+ 64
✓ 2.5. Minimum enerji prinsipi. Kleçkovski qaydası	+ 70
2.6. Atomun elektron formulu	72
2.7. Elektron formullarının qrafiki ifadəsi. <u>Hund qaydası</u>	75
✓ 2.8. D.İ.Mendeleyevin dövrü qanunu və elementlərin dövrü sistemi	77
2.9. Atom və ion radiusları	84
2.10. İzotoplar	86
2.11. İonlaşma enerjisi, elektrona hərislik və elektromənfilik	87
✓ III Fəsil. Kimyəvi rabitə	93

3.1. Kimyəvi rabitənin növləri	93
3.2. İon rabitəsi	94
3.3. Kovalent rabitə	96
3.4. σ - və π - rabitələr	100
3.5. Lokallaşmış və delokallaşmış rabitələr	105
3.6. Atom orbitallarının hibridləşməsi	106
3.7. Kovalent rabitənin doymuşluğu və istiqamətliyi. Sadə molekulların quruluşu	110
3.8. Kovalent rabitənin növləri	114
3.9. Valent rabitələr metodu	119
3.10. Valentlik	121
3.11. Molekulyar orbitallar metodu	123
3.12. Molekulların elektron quruluşu	128
3.13. Hidrogen rabitəsi	135
3.14. Metad rabitəsi	137
3.15. Kompleks birləşmələr	139

IV Fəsil. Molekullararası qarşılıqlı təsir və maddələrin aqrekat halı. 148

4.1. Molekullararası qarşılıqlı təsir. Van der –Vaals qüvvələri.....	148
4.2. Maddələrin aqrekat halı	150
4.3. Kristal qəfəslərin növləri	159
4.4. Maddə quruluşunun fiziki üsullarla tədqiqi	163
4.5. Maddələrin maqnit və elektrik sahəsinə münasibətinin tədqiqi	171

V Fəsil. Kimyəvi proseslərdə enerji hadisələri və reaksiyaların getmə mümkünlüyü 171

5.1. Termodinamika. Termodinamikanın birinci qanunu	171
5.2. Termokimya. Reaksiyanın istilik effekti. Entalpiya.....	175
5.3. Termokimyayın əsas qanunları	177
5.4. Entropiya	182
5.5. Termodinamikanın ikinci qanunu	188
5.6. İzobar-izotermik potensial və kimyəvi reaksiyaların getmə mümkünlüyü	190
5.7. Termodinamikanın üçüncü qanunu	194

VI Fəsil. Kimyəvi kinetika və kimyəvi tarazlıq 196

6.1. Kimyəvi reaksiyanın sürəti və ona təsir edən amillər	196

6.2. Qatılığın reaksiya sürətinə təsiri. Kütlələrin təsiri qanunu.....	200
6.3. Temperaturun reaksiya sürətinə təsiri	201
6.4. Fəallaşma enerjisi və reaksiyanın keçid halı.....	203
6.5. Katalizatorun reaksiya sürətinə təsiri.....	206
6.6. Sadə və mürəkkəb reaksiyalar	210
6.7. Fotokimyəvi reaksiyalar.....	211
6.8. Reaksiyanın molekulyarlığı və tərtibi.....	212
6.9. Sərbəst radikallar və zəncirvari reaksiyalar.....	215
6.10. Dönən və dönməyən kimyəvi reaksiyalar. Kimyəvi tarazlıq	218
✓ 6.11. Kimyəvi tarazlığa təsir edən amillər. Le-Şatelye prinsipi	222
6.12. Heterogen sistemlərdə faza tarazlığı	224
6.13. Adsorbsiya	227

VII Fəsil. Məhlullar 231

7.1. Məhlulların ümumi xarakteristikası	231
7.2. Məhlullar haqqında nəzəriyyələr	237
7.3. Həllolma prosesində entalpiya və entropiyanın dəyişməsi	239
✓ 7.4. Məhlulların qatılığı və onun ifadə üsulları	240
7.5. Məhlulların xassələri. Osmos təzyiqi və Vant-Hoff qanunu	244
7.6. Məhlulların buxar təzyiqi. Raulun birinci qanunu.....	248
7.7. Məhlulların donma və qaynama temperaturu. Raulun ikinci qanunu	250
7.8. Elektrolit məhlullar	254
+ 7.9. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi	255
7.10. Zəif və qüvvətli elektrolitlər. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti	259
7.11. Qüvvətli elektrolitlər. İonların fəallığı	265
+ 7.12. Elektrolitlərin dissosiasiası	268
7.13. Elektrolit məhlulunda ion reaksiyaları. İon-molekul tənlikləri.....	270
+ 7.14. Suyun ion hasilı. Hidrogen göstəricisi. İndikatorlar	272
✗ 7.15. Duzların hidrolizi	276
7.16. Bufer məhlullar	281
7.17. Həllolma hasilı.....	285
7.18. Turşu və əsaslar haqqında nəzəriyyələr	287

✓ VIII Fəsil. Heterogen dispers sistemlər 303

8.1. Kolloid məhlullar	303
8.2. Qaba dispers sistemlər	310
8.3. Səthi-fəal maddələr	311

✓ IX Fəsil. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları	314
9.1. Oksidləşmə dərəcəsi	314
9.2. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları	317
9.3. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətinə təsir edən amillər... ..	324
9.4. Oksidləşmə-reduksiya potensialı	327
X Fəsil. Elektrokimyəvi proseslər	329
10.1. Elektrod potensialı	329
10.2. Qalvanik elementlər	331
10.3. Standart elektrod potensialı	334
10.4. Metalların gərginlik sırası	339
10.5. Polyarlaşma	341
10.6. Yanacaq elementləri	342
✓ 10.7. Elektroliz	344
10.8. Parçalanma gərginliyi	350
10.9. Akkumulyatorlar	352
10.10. Metalların korroziyası	355
XI Fəsil. Metallar və ərintilər	369
11.1. Metalların xassələri	369
11.2. Metalların yayılması və alınma üsulları	373
11.3. Metalların təmiz və yüksək təmiz halda alınması	377
11.4. Metalların quruluşu	379
11.5. Yarımqeçiricilər	380
11.6. Ərintilər	385
11.7. Fiziki-kimyəvi analiz	388
ƏDƏBİYYAT	394

*Yığılmağa verilmiş 12.03.2005.
Çapa imzalanmış 22.05.2005.
Şərti çap vərəqi 25. Sifariş № 160.
Kağız formatı 60x84 1/16. Tiraj 500.*

*Kitab «Nurlan» nəşriyyat-poliqrafiya müəssisəsində
hazır diapozitivlərdən çap olunmuşdur.
Direktor: **prof. N.B.Məmmədli**
E-mail: **nurlan1959@rambler.ru**
Tel: 497-16-32; 850-311-41-89
Ünvan: Bakı, İçərişəhər, 3-cü Maqomayev döngəsi 8/4.*