

**Y.İ.CƏFƏROV**

\*

# **FİZİKİ KİMYA**

---

**Bakı-2021**

Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Şurasının 2021-ci il  
23 aprel tarixli iclasının qərarına əsasən nəşr edilmişdir

**Rəyçilər:** k.e.d., prof. **E.İ.Əhmədov**  
(*BDU-nun fiziki və kolloid  
kimya kafedrasının müdiri*)

k.e.d., prof. **A.N.Məmmədov**  
(*AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi  
Kimya İnstitutunun şöbə müdiri,  
AzTU-nun kimya kafedrasının  
professoru*)

**Elmi redaktor:** AMEA-nın müxbir üzvü **M.B.Babanlı**  
(*AMEA-nın KQÜKİ-nin elmi işlər üzrə  
direkter müavini*)

**Y.İ.Cəfərov**

Fiziki kimya. Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti  
Bakı, SkyE, 2021, 520 s.

Dərs vəsaiti universitetlərin bakalavr pilləsində kimya və kimya mühəndisliyi ixtisasları üzrə təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur

ISBN 978-9952-440-37-2

© Y.İ.Cəfərov, 2021

*Ailəmə həsr edirəm*

## ÖN SÖZ

Kitab Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsinin kimyaçı və kimya mühəndisliyi ixtisaslarında təhsil alan tələbələrə oxunan mühazirələr əsasında yazılmışdır. Kitab dərs vəsaiti kimi nəzərdə tutulduğundan, aydındır ki, BDU-nun tədris proqramına uyğundur. Ancaq ciddi süjet xəttinə malikdir. Material ümuni halda dörd hissəyə bölünmüşdür: kimyəvi termodinamika; məhlulların, faza tarazlığı və kimyəvi tarazlığın termodinamikası; kimyəvi kinetika və kataliz; elektrokimya. Hər bir hissə anlayışların verilməsindən başlayır və tədricən predmetin tədris proqramına uyğun dərəcədə mürəkkəbləşir.

Fiziki kimya maddələrin müxtəlif xassələrinin onların kimyəvi tərkibindən, quruluşundan və xarici şəraitdən asılılığını, kimyəvi reaksiyaların getməsinə müxtəlif amillərin təsirini və kimyəvi proseslərin qanunauyğunluqlarını öyrəndiyindən, fiziki kimya üçün riyaziyyatdan geniş istifadə xarakterikdir. Həmçinin, fiziki kimyada fizikanın qanunlarının kimyəvi proseslərə geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq, deyə bilərik ki, kimya fakültəsində tədris olunan riyaziyyat və fizika kurslarını mükəmməl bilmədən fiziki kimyanı normal səviyyədə mənimsəmək mümkün deyil. Digər tərəfdən bəzən tələbələr uyğun formulları maddələrə, kimyəvi və fiziki-kimyəvi proseslərə tətbiq etməyə çəkinirlər. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün fiziki-kimyadan məsələlər həlli mütləq vacibdir. Bunu nəzərə alaraq bəzi mövzulardan sonra həmin mövzulara aid məsələlər həlli ilə verilmişdir.

Kitab mühazirə materialları kimi nəzərdə tutulduğundan əksər hallarda yaranacaq sadə sualların izahatları verilməmişdir. Bir çox

hallarda mövzuya aid maraq doğuran, lakin tədris proqramına aid olmayan materiallar mövzudan sonra xırda şrifflərlə verilmişdir.

Kitabın ərsəyə gəlməsində zəhməti olan hər bir kəsə, xüsusən də AMEA-nın müxbir üzvü M.B.Babanlıya və prof. E.İ.Əhmədova dərin minnətdarlığımı bildirirəm. Dərs vəsaitinə aid irad və təkliflərini bildirəcək şəxslərə əvvəlcədən təşəkkür edirəm.

*Hörmətlə, müəllif*



## GİRİŞ

### 1. Fiziki kimyanın predmeti, əsas bölmələri, tədqiqat üsulları

Fiziki kimya elm kimi XIX əsrin sonlarında kimyəvi problemlərin həlli üçün termodinamik metodların tətbiqi ilə yaranmışdır. Bu yanaşma çox uğurlu olmuş, empirik kimyanın konsepsiyalarını köklü surətdə dəyişmiş və kimyəvi çevrilmə probleminə yeni baxışların yaranmasına səbəb olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, maddələrin reaksiyaya girmə qabiliyyəti yalnız onun təbiətindən deyil, həmçinin prosesin baş verdiyi fiziki şəraitdən (temperatur və təzyiq) də asılıdır. Tarazlıq prosesləri üçün bu asılılığı miqdarı ifadə etmək mümkün olmuş və bu müasir kimya texnologiyasının fundamenti (əsas) olmuşdur. Termodinamikanın digər böyük uğuru kimyəvi eksperiment aparmadan kimyəvi tarazlığı hesablamaq olmuşdur. Beləliklə, ayrılıqda götürülmüş reagentlərin termodinamik xassələrinə əsaslanaraq reaksiya məhsullarının çıxımını proqnozlaşdırmaq mümkün olmuşdur. Həmin vaxtdan termodinamika nəzəri kimyada özünə möhkəm yer etdi və istənilən fiziki kimya kursunun birinci hissəsinə çevrildi.

Fiziki kimya iki mühüm təbiət elminin – fizika və kimyanın sərhəddində yaranmış elmdir. Hər bir elm onun öyrəndiyi hərəkət formaları ilə müəyyənləşir. Fiziki kimya kimyanın materiyanın hərəkətinin müxtəlif formalarının qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan daha ümumi məsələlərini öyrənir və fiziki və kimyəvi hadisələr arasında qarşılıqlı əlaqəni müəyyənləşdirir. Fiziki-kimyada mühüm məsələ kimyəvi prosesdə iştirak edən maddələrin xassələrinə və proseslərin aparılma şəraitinə əsaslanaraq reaksiyaların getmə istiqamətini və getmə dərinliyini əvvəlcədən müəyyən etməkdir. Bunların nəticəsində optimal şərait seçməklə reaksiyalar mümkün qədər sürətli və tam aparılır.

Fiziki kimyanın nəzəri xarakteri fiziki kimyanın nəzəri üsullarını istifadə edən digər kimya elmləri, həmçinin istehsalat üçün onun əhəmiyyətini müəyyənləşdirir. Fiziki kimya istehsalın effektiv idarə olunması, istehsal proseslərinin intensivləşdirilməsi və avtomatlaşdırılması məsələlərini həll etməyə imkan verir; bu və ya digər şəraitdə kimyəvi və fiziki-kimyəvi prosesin nəticələrini və prosesin arzuolunan istiqamətdə daha az məsrəflə və məqsədli məhsulun maksimal çıxımı ilə getməsi üçün şəraiti necə dəyişmək lazım olduğunu əvvəlcədən deməyə imkan verir. Fiziki kimyasız verilmiş xassəli maddələrin sintezi, təmiz maddələrin alınması, yeni cərəyan mənbələrinin yaradılması, tullantısız texnoloji proseslərin işlənməsi və s. mümkün deyildir.

Fiziki kimyanın aşağıdakı əsas bölmələri vardır:

1. **Maddə quruluşu** – bu bölmədə atom və molekulların quruluşu ilə onların fiziki və kimyəvi xassələri arasında qarşılıqlı əlaqə öyrənilir. Burada həmçinin molekullarda kimyəvi rabitənin təbiəti, molekullararası qarşılıqlı təsir, maddələrin aqreqat halları da öyrənilir. Bu bölmə fiziki-kimyadan daha çox fizikaya aid edilir.
2. **Kimyəvi termodinamika** –bu bölmə ümumi termodinamikanın qanunlarına əsaslanaraq müxtəlif şəraitdə fiziki-kimyəvi və kimyəvi proseslərin istilik balansını öyrənir və prosesin baş vermə mümkünlüyünü (istiqamətini) və getmə dərinliyini müəyyənləşdirir. Bu zaman prosesin baş vermə mexanizminə baxılmır. Burada həmçinin kimyəvi və faza tarazlığının şərtləri və həmin tarazlıqlara müxtəlif amillərin təsirləri də öyrənilir.
3. **Məhlullar**- bu bölmədə iki və daha çox komponentdən ibarət olan homogen sistemlərin əmələ gəlmə qanunauyğunluqları, onların xassələrinin onları əmələ gətirən maddələrin təbiətindən asılılığı, həmçinin məhlulların molekulyar quruluşu və onlarda baş verən reaksiyaların xüsusiyyətləri öyrənilir.
4. **Faza tarazlığı və ya heterogen tarazlıq** - bu bölmədə müxtəlif fiziki xassələrin tərkibdən və ya xarici şərait amillərindən asılılığı

öyrənilməklə mürəkkəb çoxkomponentli sistemlərdə faza tarazlığı və kimyəvi qarşılıqlı təsir öyrənilir.

**5. Kimyəvi kinetika və kataliz** – bu bölmədə kimyəvi reaksiyaların zamana görə getmə qanunauyğunluqları; reaksiyada sərf olunmayan maddələrin, temperaturun, şüalanmanın reaksiya sürətinə təsiri; həmçinin kimyəvi reaksiyaların molekulyar mexanizmi öyrənilir.

**6. Elektrokimya** bölməsində enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi, kimyəvi cərəyan mənbələri, elektroliz qanunları, elektrokimyəvi korroziya, üzvi və qeyri-üzvi maddələrin elektrosintezi və s. öyrənilir.

**7. Səth hadisələri** – bu bölmədə maye və bərk maddələrin səth təbəqələrinin özünəməxsus xüsusiyyətləri öyrənilir.

Fiziki kimyanın yuxarıda göstərilən bölmələri şərtidir. Belə ki, hər bir real fiziki-kimyəvi proses mürəkkəb olub, çoxtərəflidir. Ancaq, belə bölünmə öyrənilən prosesin spesifik qanunauyğunluqlarını daha dərindən açmağa kömək edir. Hal-hazırda bu bölmələrin bəziləri (məs., elektrokimya, kimyəvi kinetika və kataliz, səth hadisələri və s.) müxtəlif universitetlərdə müstəqil fənlər kimi tədris olunurlar.

Fiziki-kimyada fiziki-kimyəvi və kimyəvi proseslərin getmə qanunauyğunluqlarını öyrənərkən onları miqdarı ifadə etməyə çalışırlar. Bu zaman alınan təcrübi nəticələri nəzəri ümumiləşdirmək üçün üç əsas üsuldan istifadə olunur:

**1. Kvant-mexaniki üsul** materiyanın quruluşu haqqında korpuskulyar-dalğa, enerjinin və halın diskretliyi təsəvvürlərinə əsaslanır. Bu üsul atom və molekulların quruluşlarının, molekulda atomlararası rabitələrin təbiətinin, maddələrin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin öyrənilməsində geniş tətbiq olunur.

**2. Statistik fizika üsulu** ayrılıqda götürülmüş hissəciklərin xassə və hərəkətlərinə və onların ehtimal nəzəriyyəsinə görə paylanmasına

əsaslanaraq çoxlu sayda molekullardan ibarət maddələrin makroskopik xassələrini müəyyən edilir.

**3. Termodinamik üsul** prosesin baş vermə mexanizminə baxmadan sistemlərin müxtəlif termodinamiki xassələri və enerjinin çevrilmə formaları arasındakı əlaqəni müəyyən edir. Termodinamiki üsul molekulyar-kinetik nəzəriyyədən və molekulun quruluşu haqqındakı təcrübi məlumatlardan istifadə etdikdə daha da tamamlanmış olur. Ona görə də statistik və termodinamiki üsulların birgə istifadəsi statistiktermodinamikanın yaranmasına səbəb olmuşdur.

Fiziki kimyanın özünəməxsus bu tədqiqat üsullarından kimyanın başqa bölmələrində və digər elm sahələrində də geniş istifadə olunur.

## **2. Fiziki kimyanın qısa inkişaf tarixi**

Kimya və fizika arasında bilavasitə əlaqə uzun müddət qeyri-müəyyən qalmış və qədim atomistikanın inkişaf etdirilməsi (P. Qassendi, 1592-1655) və fiziki məsələlərin həllində atomistik təsəvvürlərdən isitadə olunması (Bernulli, 1700-1780) ilə məhdudlaşmışdır. Fiziki kimyanın yaranması XVIII əsrin ortalarına aid edilir. Bu dövrdə fizika və kimya sahələrində toplanmış biliklər fiziki kimyanı müstəqil elm kimi fərqləndirməyə və onun sonrakı inkişafına imkan yaratdı.

Rus alimi M.V. Lomonosov (1711-1765) kimyəvi hadisələrin təbiətinin öyrənilməsində fizikanın rolunu qiymətləndirən ilk insanlardan idi. O, "Həqiqi fiziki kimyaya giriş" başlıqlı fiziki kimya kursu (1752) hazırlamış və tələbələrə fiziki kimyadan mühazirələr oxumuşdur. Lomonosov fiziki kimyaya aşağıdakı tərifini vermişdir: "Fiziki kimya fizikanın prinsiplərinə və təcrübələrinə əsaslanaraq kimyəvi çevrilmələr zamanı qarışıq cisimlərdə baş verən hadisələri izah edən bir elmdir".

Lomonosovun elmdə böyük xidmətlərindən biri ilk dəfə kimyəvi çevrilmələrin əsas qanunu olan- maddə kütləsinin saxlanma qanununu kəmiyyətcə əsaslandırması idi. Lomonosovun atomistik təsəvvürləri onu istiliyin kinetik təbiəti və qaz halının təbiəti haqqında mühüm nəticələrə gətirmişdir.

Baxmayaraq ki, sonrakı yüzillikdə fiziki kimya müstəqil elm sahəsinə çevrilməmişdir və “fiziki kimya” termini istifadə olunmamışdır, fizika və kimya alimləri tərəfindən fiziki kimya sahəsində bir çox vacib kəşflər və ümumiləşdirmələr edilmişdir.

Qaz adsorbsiyası (İsveçdə Şeyele, 1773 və Fransada Fontana, 1777) və məhlullardan adsorbsiya (Sankt-Peterburqda T.E. Lovis, 1785) kəşf edilmiş; XIX əsrin əvvəllərində katalitik reaksiyalar Devi və Tovar tərəfindən kəşf edilmiş, Berselius tərəfindən kataliz anlayışı yaradılmışdır (1835); Lavuazye və Laplas tərəfindən kimyəvi maddələrin istilik tutumu və reaksiyaların istilik effekti (1779-1784-cü illərdə) öyrənilmiş və daha sonra termokimyayın əsas qanunu verilmişdir (Q.İ.Hess, 1840-cı il); Volta, Devi, Qrotgus və Faradey tərəfindən galvanik elementlər, elektroliz və elektrolitlərdə cərəyanın ötürülməsi sahəsində tədqiqatlar aparılmış və elektrokimyayın əsasları qoyulmuşdur; İngiltərədə Dalton (1801-1803), Fransada Gey-Lüssak (1802), İtaliyada Avaqadro (1811) qaz halının mühüm qanunlarını kəşf etdilər və atomistik təsəvvürləri inkişaf etdirdilər.

XIX əsrin ortalarında termodinamikanın iki qanununun kəşfi fiziki kimyanın inkişafında çox böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir (Karno, Mayer, Helmhols, Coul, Klauzis, V.Tomson).

Fiziki kimyanın sərbəst elm və tədris fənni kimi formalaşmasında V. Ostvaldın böyük rolu olmuşdur. O, 1887-ci ildə ilk dəfə fiziki kimya kafedrası və tədris laboratoriyası (Leypsik universiteti, Almaniya) təşkil etmiş, fiziki kimyadan ilk elmi jurnalın (Zeitschrift für physikalische Chemie) nəşrinə başlamışdır. XIX əsrin son-

larında Leypsik universiteti fiziki kimyanın inkişaf mərkəzi olmuşdur. Bu universitetdə tələbələr və müxtəlif ölkələrdən olan kimyaçı alimlər yeni elm sahəsi olan fiziki kimyanı öyrənir və bu sahədə elmi tədqiqatlar aparırdılar. Onlardan bir çoxu sonralar dünya şöhrəti qazanmışlar (Nernst, Arrenius, Ramzay, Haber, Brediq və b.).

XIX əsrin ikinci yarısında bir sıra qərb ölkələrində fiziki kimya sürətli inkişaf edir və sərbəst elm sahəsi kimi formalaşır. Bu istiqamətdə Ostvald, Gibbs, Vant-Hoff, Arrenius, Nernst və b. böyük əməyi olmuşdur. Xüsusən tarazlıq proseslərinin öyrənilməsinə termodinamik prinsiplərin tətbiqi çox məhsuldar olmuşdur (Hibbs, 1875). Bu dövrdə fiziki kimyanın üç əsas bölməsi – kimyəvi termodinamika, kimyəvi kinetika və elektrokimya mövcud idi.

XIX əsrin axırları və XX əsrin əvvəlləri üçün fiziki kimyada başlıca olaraq termodinamik metodların tətbiqi; sistem və proseslərin makroskopik, yəni bilavasitə ölçülə bilən xarakteriatikalarının öyrənilməsi; molekulların quruluşu və xassələri arasında əlaqənin öyrənilməsində klassik fizika təsəvvürlərinin və klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin istifadə olunması xarakterikdir. Bu dövrdə ideal qazlar üçün yekun hal tənliyi müəyyənləşir (Klapeyron, Mendeleev), termodinamikanın kimyəvi tarazlığa və faza tarazlığına tətbiqi işlənir (Gibbs, Vant-Hoff, Nernst, Le Şatelye, Kurnakov, Tamman), makroskopik (“formal”) kinetikanın əsasları yaradılır (Quldbərg, Vaaqe, Beketov, Vant-Hoff), reaksiyanın aktivləşmə enerjisi haqqında təsəvvürlər yaranır (Arrenius), kataliz haqqında təsəvvürlər inkişaf etdirilir (Sabatyə, İpatyev), adsorbsiyanın əsas qanunu müəyyənləşir (Gibbs), duru məhlulların termodinamik nəzəriyyəsi inkişaf edir (Raul, Vant-Hoff, Konovalov), elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi yaradılır (Arrenius), qalvanik element üçün elektrod potensialı anlayışı daxil edilir (Nernst) və s.

Bu dövrdə rentgen şüalarının, elektronun, radioaktivlik hadisəsinin kəşfi, spektroskopiyanın inkişafı fiziki kimyada yeni mərhələnin formalaşması üçün şərait yaratdı. Atom və molekullarda elektronun hərəkət qanunlarının müəyyənləşdirilməsi kvant kimyasının yaranmasına gətirdi ki, bu da kimyəvi rəbitənin, valentliyin, birləşmələrin kimyəvi quruluşunun nəzəri şərtlərinə prinsipial yeni imkanlar yaratdı.

Öz başlanğıcını XX əsrin 20-ci illərindən başlayan müasir fiziki kimyanın başlıca xüsusiyyəti eksperimental tədqiqatlarda müxtəlif fiziki metodların geniş tətbiqi, kimyəvi reaksiyaların molekulyar səviyyədə mexanizminin müəyyənləşdirilməsinə çalışmaqdır.

XX əsr fiziki kimyasının ən başlıca nailiyyətlərindən qeyri-tənzarlıq termodinamikasının (Priqojin) və femtosekund (femtosaniyə) spektroskopiyaşının yaradılmasını göstərmək olar.

Müasir dövrdə fiziki-kimyəvi tədqiqatlarda aşağıdakı mühüm xüsusiyyətləri (tendensiyaları) qeyd etmək olar.

-Hal-hazırda konkret kimyəvi biliklər inanılmaz böyük həcmə malikdir. Ona görə də kimya bilgilərinin sistemləşdirilməsi və maddələrin reaksiya qabiliyyətinin müəyyənləşdirilməsi vacibdir;

-Müasir dövrdə kompüter kimyasının rolu böyükdür. Bahalı və əziyyətli real eksperimentləri yerinə yetirməkdən əvvəl onları kompüterdə "həyata keçirmək" lazımdır.

XXI əsrdə funksional materialların, o cümlədən nanomateriallərin fiziki kimyası güclü inkişaf edir. Əksər heterogen katalizatorların aid olduğu funksional nanomateriallər kimyəvi reaksiyaların idarə olunmasında böyük tətbiq potensialına malikdirlər. Həmçinin nanomateriallər mikroelektronikada tətbiq olunduqlarından materiala və enerjiyə qənaət etməyə imkan verirlər ki, bu da çox vacibdir. Gözlənir ki, yüksək effektiv yanacaq elementlərində elektrik enerjisi almaq üçün istifadə olunan hidrogen gələcəkdə universal və ekoloji təmiz enerji daşıyıcısı olacaqdır.

### 3. Fiziki kəmiyyətlər. Beynəlxalq vahidlər sistemi

Materiyanın hərəkətinin kimyəvi forması (maddələrin tərkibi və quruluşunun dəyişməsi ilə müşayət olunan çevrilmə prosesləri) maddələrə xas olan fiziki xassələrin (və ya fiziki kəmiyyətlərin) ölçülməsi ilə tədqiq və dərk olunur. Müasir kimya fiziki kəmiyyətlər arasında materiyanın obyektiv qanunlarını əks etdirən dəqiq miqdarı münasibətlər müəyyənləşdikdən sonra dəqiq elmə çevrilmişdir.

*Fiziki kəmiyyət* çoxlu sayda maddə (sistem, hadisə) üçün keyfiyyətə ümumi, lakin hər bir konkret maddə (sistem, hadisə) üçün miqdarı baxımdan individual olan xassənin xarakteristikasıdır. Məs: bütün maddələr sıxlığa malikdir, lakin hər bir maddə üçün sıxlıq miqdarı baxımdan özünəməxsusdur (individualdır).

Hər bir fiziki kəmiyyətin növü (adı), işarəsi, ölçü vahidi və qiyməti olur. Fiziki kəmiyyətləri işarə etmək üçün latın və ya yunan əlifbasının böyük və ya kiçik hərflərindən istifadə olunur. Adətən, kəmiyyətin nəyə aid olduğunu bildirmək üçün işarələrə aşağı və yuxarı indekslər əlavə olunur. Məs.,  $C_p$  – sabit təzyiqdə istilik tutumu.

Kimyəvi hadisələrin və onların qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, bu qanunauyğunluqlardan müxtəlif kimyəvi maddələrin və materialların istehsal texnologiyasında istifadəsi fiziki kəmiyyətlərin ölçülməsi ilə əlaqədardır. İstənilən fiziki kəmiyyətin ölçülməsi həmin fiziki kəmiyyətin şərti vahidlə müqayisə olunmasıdır. Müqayisənin nəticəsi kəmiyyətin ölçülmüş qiyməti olur ki, bu da kəmiyyətin ölçüsünün vahidin ölçüsündən neçə dəfə böyük və ya kiçik olduğunu göstərir. Belə vahidlərin seçilməsi sərbəstdir və müəyyən Beynəlxalq razılaşmalarla və ya dövlət standartları ilə müəyyənləşir. Başqa sözlə, *fiziki kəmiyyətin vahidi* fiziki kəmiyyətin verilmiş ölçüsüdür ki, bütün analoji fiziki kəmiyyətləri miqdarı qiymətləndirmək üçün qəbul olunmuşdur.



Bildiyimiz kimi, üzvi və qeyri-üzvi maddələrin sayı çox böyük sürətlə artır. Ona görə də İUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry – nəzəri və tətbiqi kimya üzrə Beynəlxalq ittifaq) üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin nomenklaturası üçün tövsiyələrin işlənilib hazırlanması ilə məşğul olur. Fiziki kəmiyyətlərin və onların ölçü vahidlərinin standartlaşdırılmış və ümumi qəbul olunmuş sistemi kimyəvi birləşmələrin adlandırılması sistemindən heç də az əhəmiyyətə malik deyildir. Bu səbəbdən 1960-cı ildə Beynəlxalq vahidlər sistemi (BS, beynəlxalq qısaldılmış adı Sİ (Système Internatioanal)) qəbul olunmuşdur. İUPAC Beynəlxalq vahidlər sistemini tövsiyə edir, fiziki kəmiyyətlərin və onların vahidlərinin adlandırılması və işarə olunması üçün müəyyən qaydalar təklif edir.

Beynəlxalq vahidlər sistemində yeddi əsas kəmiyyət (cədvəl 1) və iki əlavə ölçü vahidi (radian və steradian) mövcuddur.

**Cədvəl 1.** Əsas BS vahidləri

Fiziki kəmiyyət	İşarəsi	BS vahidinin adı	BS vahidinin işarəsi	
			Beynəlxal.	Azərbaycan
Uzunluq	$l$	metr	m	m
Kütlə	$m$	kiloqram	kg	kq
Zaman	$t$	saniyə	s	s
Elektrik cərəyanı şiddəti	$I$	amper	A	A
Termodinamik temperatur	$T$	kelvin	K	K
Maddə miqdarı	$n$	mol	mol	mol
Işıq şiddəti	$I_v$	kandela	cd	kd

Beynəlxalq sistemin əsas vahidlərinin mühüm xüsusiyyəti onların təmizliyi. Yəni, onları ifadə etmək üçün digər vahidlərə ehtiyac

yoxdur. Yeddi əsas vahiddən digər ölçmə vahidlərini (törəmə vahidləri) ala bilərik. Bəzi çox istifadə olunan törəmə vahidlərin öz məxsusi adları vardır. Kimyada nisbətən çox tətbiq olunan bu cür kəmiyyətlər cədvəl 2-də verilmişdir.

**Cədvəl 2.** Bəzi törəmə BS vahidləri

Fiziki kəmiyyət	Ölçü vahidi	Vahidin işarəsi		BS əsas vahidləri ilə əlaqə
		Beynəl xalq	Azərb.	
Təzyiq	paskal	Pa	Pa	$kq \cdot m^{-1} \cdot san^{-2}$
Qüvvə	nyuton	N	N	$kq \cdot m \cdot san^{-2}$
Enerji	coul	J	C	$kq \cdot m^2 \cdot san^{-2}$
Tezlik	hers	Hz	Hs	$san^{-1}$
Elektrik yükü	kulon	C	Kl	$A \cdot san$
Elektrik müqaviməti	om	$\Omega$	Om	$kq \cdot m^2 \cdot san^{-3} \cdot A^{-2} (V \cdot A^{-1})$
Elektrik potensiallar fərgi	volt	V	V	$kq \cdot m^2 \cdot san^{-3} \cdot A^{-1}$
Elektrik tutumu	farad	F	F	$A^2 \cdot san^4 \cdot kq^{-1} \cdot m^{-2}$

Bir çox hallarda fiziki kəmiyyətin BS vahidləri ilə ifadə olunan qiymətləri çox kiçik və ya çox böyük olur. Məs., birqat  $C - C$  rabitəsinin uzunluğu 0,000 000 000 154 m-dir. Belə sayda sıfırları yazmaq və oxumaq qeyri-münasibdir və səhv ehtimalını artırır. Bu kəmiyyəti  $1,54 \cdot 10^{-10}m$  kimi yazmaq daha münasib və əyanidir.  $10^{-10}$  vuruğunu yazmamaq isə daha əlverişli olardı. Belə ki, rabitə uzunluqları adətən tərtibcə bərabər olur. Belə hallarda BS sistemi prefikslərin (sözönlüklərinin) (cədvəl 3) tətbiqini tələb edir.

**Cədvəl 3.** Onluq çoxqat vahidləri və vahid hissələrinə işarə etmək üçün prefikslər

Vuruq	Prefiks	İşarəsi		Vuruq	Prefiks	İşarəsi	
		Beyn	Az			Beyn	Az
$10^{-18}$	atto	<i>a</i>	<i>a</i>	$10^{-1}$	desi	d	d
$10^{-15}$	femto	f	f	10	deka	da	da
$10^{-12}$	piko	p	p	$10^2$	hekto	h	h
$10^{-9}$	nano	n	n	$10^3$	kilo	k	k
$10^{-6}$	mikro	$\mu$	mk	$10^6$	meqa	M	M
$10^{-3}$	milli	m	m	$10^9$	qiqa	G	Q
$10^{-2}$	santi	c	s	$10^{12}$	tera	T	T

Fiziki kəmiyyətin vahidi qarşısında birdən artıq prefiks yazmaq olmaz. Kütlə vahidi kiloqramda “kilo” prefiksi olduğu üçün kütlə vahidinin hissələri üçün prefikslər “qram” sözünə əlavə edilir. Məs.,  $10^{-9}$  kq üçün nkq (nanokiloqram) deyil, mkq (mikroqram) yazılmalıdır.

Fiziki kəmiyyət üçün həmişə eyni termin və işarədən istifadə etmək lazımdır. Terminin mənasının itirilə biləcəyi hallarda terminin qısaldılması yolverilməzdir. Məs., optik sıxlıq, elektrik cərəyanı sıxlığı terminlərini qısaldıb sadəcə sıxlıq yazmaq olmaz. Xüsusi adlardan yaranan vahid işarələri üçün böyük hərflər tətbiq olunur: A-amper, V-volt, C-coul, Pa-paskal, K-kelvin və s. Vahidin işarəsindən sonra nöqtə (qısaltma olduğu üçün) qoyulmur. Fiziki kəmiyyətin ədədi qiyməti və vahid arasında interval saxlanılır. Məs., 70,57 K, 404 kC, 154 pm və s.

İndekslər fiziki kəmiyyətin işarəsinin sağında aşağı və ya yuxarıda yazılır (kimyəvi elementlərin izotoplarında indekslər kimyəvi işarənin solunda yazılır:  $^{13}_6C$ ). Bəzi indekslər fiziki kəmiyyətlər (FK) üçün xüsusi mənaya malikdirlər:  $(FK)^0$  – standart hal,  $(FK)^*$  – həyəcanlanmış elektron halı,  $(FK)_\infty$  – sonsuz durulaşma,  $(FK)_{id}$  – ideal hal.

Fiziki kəmiyyətləri işarələdikdə eyni zamanda aşağı və yuxarı indekslərin yazılması məsləhət deyil. Mürəkkəb aşağı indeksləri (və ya yuxarı indeksləri) sətirdə yazmaq tövsiyə olunur. Məs., standart halda, 298 K temperaturda kimyəvi reaksiyanın entalpiya dəyişikliyi əvvəllər  $\Delta H_{298 K}^0$  yazılırdısa, hal-hazırda  $\Delta_r H^0(298 K)$  kimi yazmaq tövsiyə olunur.

Hər hansı fiziki kəmiyyətin maddə kütləsinə nisbətini ifadə etmək üçün “xüsusi” sifətliyindən istifadə olunur. Məs., xüsusi istilik tutumu  $c = C/m$ . Əgər fiziki kəmiyyət böyük hərflə işarə olunursa, ona uyğun xüsusi kəmiyyət həmin kiçik hərflə işarə oluna bilər. Maddənin bir moluna aid fiziki kəmiyyət molyar kəmiyyət adlanır. Adətən kəmiyyətin molyar olduğunu bildirmək üçün uyğun kəmiyyətin işarəsinin sağında aşağıda kiçik m hərfi yazılır. Məs.,  $V_m = V/n$ .

Qeyd edək ki, Beynəlxalq vahidlər Sistemində əvvəllər ölçü vahidləri sabit qəbul olunaraq fundamental (universal) sabitlər müəyyən edilirdisə, hal-hazırda fundamental sabitlərin dəqiq təyin olunması ilə əlaqədar olaraq fundamental sabitlər sabit qəbul edilib ölçü vahidləri onlara görə müəyyən edilir. Hal-hazırda BS-də əsas vahidlər Plank sabiti  $h$ , işığın vakuumda sürəti  $c$ , elementar yük (elektronun yükü)  $e$ , Boltsman sabiti  $k$ , Avocado ədədi  $N_A$ , seziyun keçid tezliyi  $\Delta\nu$  və işıq verimi (ing. Luminous efficacy)  $K_{cd}$  qiymətləri ilə müəyyənləşdirilir. Cədvəl 4-də bəzi fundamental sabitlərin qiymətləri verilmişdir.

**Cədvəl 4.** Bəzi fundamental sabitlərin qiymətləri

Sabit	İşarəsi	Qiyməti
Işığın vakuumda sürəti	$c$	$2,99792458(1) \cdot 10^8 \text{ msan}^{-1}$
Elektrik sabiti	$\epsilon_0$	$8,854187817... \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$
Elementar yük	$e$	$1,602176487(40) \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$
Plank sabiti	$h$	$6,62606896(33) \cdot 10^{-34} \text{ Cs}$
Avocado sabiti	$N_A$	$6,022 14179(30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atom kütlə sabiti (vahidi)	$m_u$ (a.k.v.)	$1,660\ 538\ 782(83) \cdot 10^{-27} kq$
Faradey sabiti	F	$9.648\ 53399(24) \cdot 10^4 C mol^{-1}$
Qaz sabiti	R	$8,314\ 472(15) CK^{-1} mol^{-1}$
Bolsman sabiti	k	$1,380\ 650\ 4(24) \cdot 10^{-23} CK^{-1}$

Qeyd etdiyimiz kimi, fiziki kəmiyyətlərin işarələnməsində latın və yunan hərflərindən istifadə olunur. Latın hərfləri tələbələrə tanışdır. Ancaq bir çox hallarda yunan hərfləri tələbələr üçün çətinliklər törədir. Bunu nəzərə alaraq cədvəl 5-də yunan hərfləri və onların adları verilmişdir.

Cədvəl 5. Yunan hərfləri

Hərflər	Hərfin adı	Hərflər	Hərfin adı	Hərflər	Hərfin adı
Aα	alfa	Ιι	yota	Ρρ	ro
Bβ	beta	Κκ	kappa	Σσ	siqma
Γγ	qamma	Λλ	lamda	Ττ	tau
Δδ	delta	Μμ	mü	Υυ	upsilon
Eε	epsilon	Νν	nü	Φφ	fi
Zζ	zeta	Ξξ	ksi	Χχ	xi
Hη	eta	Οο	omikron	Ψψ	psi
Θθ	teta	Ππ	pi	Ωω	omeqa

#### 4. Fiziki kəmiyyətlərin və onların vahidlərinin işarələri

Dərs vəsaitində istifadə olunan fiziki kəmiyyətlər və onların vahidləri üçün işarələmələr cədvəl 6-da göstərilmişdir.

Cədvəl 6. Fiziki kəmiyyətlərin və onların vahidlərinin işarələri

Fiziki kəmiyyət	İşarəsi	Vahid		
		Adı	İşarəsi	
			Azərb.	Beynəl.
Adsorbsiya(səthi qatılıq)	Γ	-	$mol \cdot m^{-2}$	$mol \cdot m^{-2}$
Aktivlik (nisbi)	$a$	-	1	1
Aktivlik əmsalı	$f, \gamma$	-	1	1

Debay temperaturu	$\theta_D$	kelvin	K	K
Termodinamik temperatur	T	kelvin	K	K
Selsi temperaturu	t	selsi dərəcəsi	°C	°C
Dissosiasiya dərəcəsi	$\alpha$	-	1	1
Diffuziya əmsalı	D	-	$m^2 \cdot s^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
EkspONENT qarşısı vuruq	A	*	*	*
Elementar (protonun) yükü	e	kulon	Kl	C
Elektrik yükü miqdarı	Q	kulon	Kl	C
Elektrik gərginliyi	U	volt	V	V
İfrat gərginlik	$\eta$	volt	V	V
Elektrik hərəkət qüvvəsi	E	volt	V	V
Elektrik sahəsinin intensivliyi	E	-	$V \cdot m^{-1}$	$V \cdot m^{-1}$
Elektrod potensialı	$\varphi$	volt	V	V
Elektrokinetik potensial	$\zeta$	volt	V	V
Kimyəvi potensial	$\mu$	-	$C \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1}$
Elektrik cərəyanı şiddəti	I	amper	A	A
Elektrik müqaviməti	R	om	Om	$\Omega$
Entalpiya	H	coul	C	J
Entropiya	S	-	$C \cdot K^{-1}$	$C \cdot K^{-1}$
Enerji	E	coul	C	J
(Arrenius) aktivləşmə enerjisi	$E_A, E_a$	coul	C	J
Daxili enerji	U	coul	C	J
Gibbs enerjisi	G	coul	C	J
Helmholts enerjisi	A	coul	C	J

Fotokimyəvi (kvant) çıxımı	$\Phi, \phi$ $\gamma$	-	1	1
Henri (qanunu) əmsalı (sabit)	$k_H$	paskal	Pa	Pa
Həcm	V	-	$m^3$	$m^3$
Həllolma	s	-	$mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot m^{-3}$
Hissəcik sayı	N	-	1	1
İonların elektrik yürüklüyü	u	-	$m^2V^{-1}s^{-1}$	$m^2V^{-1}s^{-1}$
İonların köçürülmə ədədi	t	-	1	1
İonun yük sayı	z	-	1	1
İon qüvvəsi	$I, I_m$ $I_c$	- -	$mol \cdot kq^{-1}$ $mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot kg^{-1}$ $mol \cdot m^{-3}$
İstilik miqdarı	Q	coul	C	J
İstilik tutumu	C	-	$C \cdot K^{-1}$	$J \cdot K^{-1}$
Sabit təzyiqdə istilik tutumu	$C_p$	-	$C \cdot K^{-1}$	$J \cdot K^{-1}$
Sabit həcmdə istilik tutumu	$C_v$	-	$C \cdot K^{-1}$	$J \cdot K^{-1}$
İş	W	coul	C	J
Kimyəvi tarazlıq sabiti	K	*	*	*
Kütlə	m	kiloqram	kq	kg
Kütlə payı	$\omega$	-	1	1
Qarışma funksiyası	$\Delta X^m$	**	**	**
Qüvvə	F	nyuton	N	N
Maddə miqdarı	n	mol	mol	mol
Mixael sabiti	$K_M$	-	$mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot m^{-3}$
Mol payı	x,y	-	1	1
Molyar kütlə	M	-	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$
Molyar qatılıq	c	-	$mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot m^{-3}$
Molyal qatılıq	m	-	$mol \cdot kq^{-1}$	$mol \cdot kg^{-1}$
Molyar elektrik keçiriciliyi	$\Lambda$	-	$Sm \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

İon (molyar) elektrik keçiriciliyi	$\lambda$	-	$Sm \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Xüsusi elektrik keçiriciliyi	$\kappa$	-	$Sm \cdot m^{-1}$	$S \cdot m^{-1}$
Orta ion aktivliyi	$a_{\pm}$	-	1	1
Orta ion aktivliyi əmsalı	$\gamma_{\pm}$	-	1	1
Orta ion molyallığı molyarlığı	$m_{\pm}$ $c_{\pm}$	-	$mol \cdot kq^{-1}$ $mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot kg^{-1}$ $mol \cdot m^{-3}$
Relaksasiya müddəti	$\tau$	saniyə	s	s
Reaksiyanın irəliləmə dərəcəsi (kimyəvi dəyişən)	$\chi$	mol	mol	mol
Reaksiya sürəti	$v, v_c$	-	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	$mol \cdot m^{-3} \cdot san^{-1}$
Sürət	$v$	-	$m \cdot s^{-1}$	$m \cdot s^{-1}$
Sürət sabiti	k	*	*	*
Sahə	S	-	$m^2$	$m^2$
Səthi gərilmə	$\sigma$	-	$N \cdot m^{-1}$	$N \cdot m^{-1}$
Sıxlıq	$\rho$	-	$q \cdot sm^{-3}$	$g \cdot sm^{-3}$
Stexiometrik əmsal	$\nu$	-	1	1
Tezlik	$\nu$	hers	Hs	Hz
Təzyiq	p	paskal	Pa	Pa
Osmos təzyiqi	$\Pi$	paskal	Pa	Pa
Uçuculuq	f	paskal	Pa	Pa
Uçuculuq əmsalı	$\phi$	-	1	1
Uzunluq	$l$	metr	m	m
Yarımparçalanma dövrü	$\tau_1, t_1$ $\bar{2} \bar{2}$	saniyə	s	s
Zaman	t	saniyə	s	s

\*Vahid kimyəvi prosesdə iştirak edən maddələrin sayından asılıdır.

\*\* Vahid fiziki kəmiyyətdən asılıdır.

Qeyd: Cədvəldə məxsusi adı olmayan törəmə vahidlərin adları verilməmişdir. Onların adlarını vahidlərinə görə asanlıqla müəyyən etmək olar. Məs., kimyəvi potensial vahidinin adı “coul bölünsün mol” və ya “coul vurulsun mol üstü mənfi bir” olur.



## I HİSSƏ. KİMYƏVİ TERMODİNAMİKA

### I FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN BİRİNCİ QANUNU

#### 1.1. Termodinamikanın əsas anlayışları

Termodinamikanın əsas anlayışlarından biri sistem anlayışıdır. Ətraf mühitdən görünən və ya təsəvvür olunan səth ilə ayrılmış cisim və ya cisimlər toplusuna *termodinamik sistem* və ya sadəcə *sistem* deyilir. Kolbada olan məhlulu, canlı orqanizmləri, Yer kürəsini sistem kimi qəbul etmək olar. Sistemi əhatə edən cisimlər *ətraf və ya xarici mühit* adlanır. Xarici mühitin ölçüsü o qədər böyük olur ki, sistemlə istilik mübadiləsi zamanı onun temperaturu dəyişmir. Ətraf mühitlə əlaqəsinə görə sistemlər 3 qrupa bölünür:

**1. İzolə olunmuş sistemlər** ətraf mühitlə maddə və enerji mübadiləsində olmurlar (sistemin həcmi dəyişmir); **2. Qapalı sistemlər** ətraf mühitlə maddələr mübadiləsində olmurlar, enerji mübadiləsində olurlar (sistemin həcmi dəyişə bilər). Əgər sistem ətraf mühitlə yalnız iş formasında enerji mübadiləsində olarsa, belə sistem və onun örtüyü *adiabatik* adlanır; **3. Açıq sistemlər** ətraf mühitlə həm enerji mübadiləsində, həm də maddələr mübadiləsində olurlar.

İzolə olunmuş sistem abstrakt anlayışdır. Çünki, praktiki olaraq enerjini, istiliyi keçirməyən materiallar yoxdur. İçərisinə maye doldurulmuş ağzı bağlı Duar qabını (termus) izolə olunmuş sistemlərə misal göstərmək olar. Qapalı sistemə misal olaraq ağzı bağlı kolbada iki mayenin qarışmasını göstərmək olar. Qarışma nəticəsində qızma və ya soyuma baş verdiyindən sistem ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olacaqdır. Açıq sistemlərə misal olaraq ağzı açıq qabda qızdırılan mayeni (maye buxarlanır), canlı orqanizmləri göstərmək olar.

Sistemlər *homogen* və *heterogen* olurlar. Əgər sistemin bütün nöqtələrində xassələri eynidirsə və ya sistemin bir nöqtəsindən digərinə keçdikdə fasiləsiz olaraq dəyişirsə, belə sistem *homogen* adlanır. Əgər sistemdə bir-birindən ayrıcı səthlə ayrılan makroskopik hissələr olarsa, belə sistem *heterogen sistem* adlanır. Səthi təbəqələrdə parametrlərin dəyişməsi sıçrayışla baş verir.

Sistemin bütün fiziki və kimyəvi xassələrinin toplusu *sistemin halı* adlanır. Sistemin halını müəyyən edən parametrlər (fiziki xassələr) *hal parametrləri* adlanır. Hal parametrləri kimi temperatur, təzyiq, həcm, daxili enerji, entropiya, qatılıq, sıxlıq, istilik tutumu və s. götürülür.

Sistemin hal parametrləri sistemdə olan maddə miqdarından asılı olmasına görə 2 yerə bölünür: ekstensiv və intensiv.

*Ekstensiv hal parametrləri* sistemi təşkil edən maddənin miqdarından və ya kütləsindən asılı olur. Ekstensiv hal parametrləri additivlik xassəsinə malikdir. Yəni, sistemin xassəsi onu təşkil edən hissələrin xassələrinin cəminə bərabərdir.

Ekstensiv xassələrə həcm, kütlə, istilik tutumu, daxili enerji, entalpiya, entropiya və s. aiddir:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i ; \quad E = \sum_{i=1}^n E_i$$

Sistemin onu təşkil edən maddələrin miqdarından və ya kütləsindən asılı olmayan xassələri *intensiv parametrlər* adlanır. İntensiv xassələrə temperatur, təzyiq, molyar istilik tutumu, molyar həcm, sıxlıq, kimyəvi potensial və s. aiddir. Qeyd edək ki, ekstensiv parametrlərin molyar və xüsusi qiymətləri intensiv kəmiyyətlərdir. İntensiv parametrlər isə additivlik xassəsi daşımır:

$$P \neq P_1 + P_2; \quad T \neq T_1 + T_2$$

Əgər sistemdə hal parametrlərindən ən azı birinin qiyməti dəyişərsə, sistemin halı dəyişir. Sistemin bir haldan digərinə keçidi *termodinamiki proses* və ya *proses* adlanır. Əgər sistemdə baş

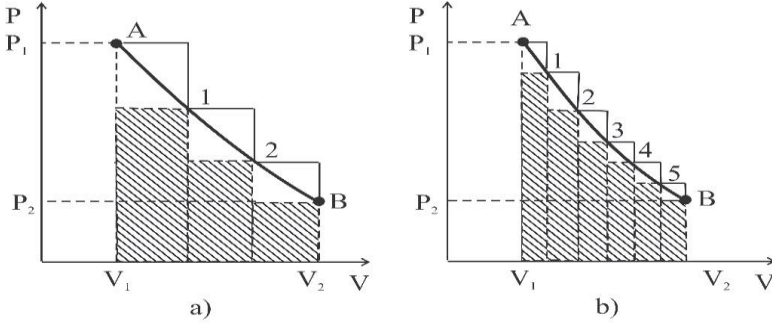
verən proseslər nəticəsində sistem ilkin halından çıxaraq müxtəlif proseslərə məruz qalıb yenidən ilkin halına qayıdarsa, belə proses *dairəvi* və ya *tsiklik proses* adlanır. Getmə şəraitindən asılı olaraq prosesləri aşağıdakı kimi ayırmaq olar: **1. İzobar proses** ( $P=\text{const}$ ); **2. İzoxor proses** ( $V=\text{const}$ ); **3. İzotermik proses** ( $T=\text{const}$ ); **4. Adiyabatik proses** ( $Q=0$ ); **5. İzobar-izotermik proses** ( $P=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ); **6. İzoxor-izotermik proses** ( $V=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ )

Kimyəvi termodinamikada *tarazlıq* və ya *qeyri-tarazlıq* prosesləri, *dönən* və ya *dönməyən* proseslər fərqləndirilir. Bu prosesləri aydınlaşdırmaq üçün qazın genişlənməsi və sıxılması proseslərinə baxaq. Qəbul edək ki, qaz sürtünməsiz hərəkət edən porşenlə təchiz olunmuş silindrə yerləşdirilmişdir. Porşenin üzərinə müəyyən sayda eyni kütləli çəki daşları qoyulmuşdur. Silindrin temperaturunu sabit saxlamaq üçün, onu termostata yerləşdirmişlər. Sistemdə qazın daxili təzyiqi ( $P$ ) ilə xarici təzyiq (çəki daşları və porşenin çəkisi) arasında müəyyən vaxt keçdikdən sonra tarazlıq yaranır və sistemin bu başlanğıc halı  $A$  nöqtəsi ilə xarakterizə olunur (şəkil 1.1,a).

Porşen üzərindəki çəki daşlarından birini götürək, onda xarici təzyiq kəskin azalacaq. Qaz genişlənərək yeni tarazlıq halına (1 nöqtəsi) gələcək (şəkil 1.1,a). Çəki daşlarını bir-bir götürməklə biz sistemi yekun  $B$  halına gətiririk. Bu halda qazın genişlənmə işi  $AB$  xəttindən (izotermindən) aşağıdakı sınıq xətlə absis oxu arasındakı sahəyə (ştrixlənmişdir) bərabərdir (şəkil 1.1,a).

Əgər çəki daşlarından birini porşen üzərinə qoysaq, onda xarici təzyiq kəskin artacaq və nəticədə qazın sıxılması baş verəcəkdir. Sistem yeni tarazlıq halına gələcəkdir (2 nöqtəsi). Növbəti çəki daşlarını qoyduqda, sistem ilkin  $A$  halına gələcəkdir. Bu halda sistem üzərində görülən iş  $AB$  xəttindən yuxarıdakı qırıq xətlə absis oxu arasında qalan hissənin sahəsinə bərabər olacaqdır. Şəkil 1.1,a-

dan görünür ki, sistem bir haldən digər hala keçdikdə sıxılma zamanı sistem üzərində görülən iş ( $W'$ ) genişlənmə zamanı sistemin gördüyü işdən ( $W$ ) böyük olar:  $W' > W$ .



**Şəkil 1.1.** Qazın izotermik qeyri-tarazlıq genişlənmə və sıxılması

Çəki daşlarının kütlələrini 2 dəfə azaldaq. Onda porşen üzərindən çəki daşlarını bir-bir götürdükdə təzyiqlə və həcm arasındakı asılılıq şəkil 1.1,b-də AB xəttindən aşağıdakı qırıq xətlərlə müəyyənləşir. Ona görə də qazın genişlənmə işi şəkildə AB xəttindən aşağıda göstərilmiş qırıq xətlərlə absis oxu arasındakı sahəyə (ştrixlənmişdir) bərabər olur. Əgər yenidən porşen üzərinə çəki daşlarını bir-bir qoysaq, onda təzyiqlərin həcmədən asılı olaraq dəyişməsi AB xəttindən yuxarıdakı qırıq xətlərlə müəyyənləşir və sistem üzərində görülən iş həmin qırıq xətlərlə absis oxu arasındakı sahəyə bərabər olur (şək.1.1,b).

Şəkil 1.1,a və 1.1,b-nin müqayisəsindən görünür ki, çəki daşlarının kütlələri azaldıqda sistemin genişlənmə zamanı gördüyü iş artır, sıxılma zamanı sistem üzərində görülən iş isə azalır. Əgər çəki daşlarının kütlələri sonsuz kiçik olsa, onda sistemdə həm genişlənmə, həm də sıxılma zamanı P və V arasındakı asılılıq AB xətti ilə müəyyən ediləcək. AB xətti sonsuz nöqtələrdən ibarət

olduğundan, sistemin A tarazlıq halından B tarazlıq halına keçməsi üçün sistem sonsuz sayda aralıq tarazlıq hallarından keçir. Buna görə də prosesin sürəti sonsuz kiçik olur. Proses A-dan B-yə sonsuz sayda tarazlıq halları ilə keçdiyinə görə belə prosesə **tarazlıq prosesi** deyilir. Tarazlıq prosesi aşağıdakı xüsusiyyətlərə malik olur:

1. Prosesin sürəti sonsuz kiçik olur;
2. Tarazlıq prosesinin işi qeyri-tarazlıq prosesinin işi ilə müqayisədə maksimum olur;
3. Sistemin hal parametrləri sonsuz kiçik dəyişdikdə proses əks istiqamətdə baş verə bilər.

*Əgər sistem proses zamanı düz və əks istiqamətlərdə eyni tarazlıq hallarından keçərsə və ilkin halına qayıtdıqda ətraf mühitdə və sistemdə heç bir dəyişiklik baş verməzsə, belə proseslər **dönən proseslər** deyilir. Termodinamikada bu anlayışdan geniş istifadə olunur. Bu proseslər real proseslərin ideallaşdırılmış formasıdır. Real proseslərin demək olar ki, hamısı dönməyən proseslərdir. Tarazlıq prosesləri dönən və dönməyən ola bilər. Əgər tarazlıq proseslərində **işin istiliyə əvəz olunmadan çevrilməsi baş vermirsə**, belə proseslər dönən olurlar. *Biz gələcəkdə dönən və tarazlıq proseslərini fərqləndirməyəcəyik.**

*Termodinamiki dönənliklə kimyəvi dönənliyi qarışdırmaq olmaz. Kimyəvi (kinetik) dönənlik reaksiyaların istiqamətini müəyyən edir. Termodinamiki dönənlik isə prosesin aparılmasını xarakterizə edir. Kimyəvi dönən proseslər termodinamiki dönən və ya dönməyən ola bilərlər.*

Termodinamikada hal funksiyası anlayışlarından geniş istifadə edilir. *Əgər  $z$  kəmiyyəti hal funksiyasıdırsa, onda proses zamanı onun dəyişməsinin qiyməti prosesin getdiyi yolun formasından asılı olmayıb, yalnız sistemin ilkin və son hallarından asılıdır.*

Şəkil 1.1-dən göründüyü kimi, sistem A halından B halına tarazlıq və müxtəlif qeyri-tarazlıq prosesləri nəticəsində keçməsinə baxmayaraq P və V-nin dəyişməsi prosesin yolundan asılı olmayıb, sistemin ilkin və son hallarındakı təzyiqlə və ya həcmələri fərqi ilə müəyyənləşir:

$$\Delta P = P_2 - P_1 \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

P və V dəyişmələri proseslərin yolundan asılı olmadığına görə P və V hal funksiyasıdır.

Hal funksiyalarının sonsuz kiçik dəyişməsi tam diferensialla (dz), hal funksiyası olmayan kəmiyyətlərin sonsuz kiçik dəyişməsi kiçik delta ilə ( $\delta z$ ) göstərilir. Riyazi baxımdan hal funksiyalarının xassələri tam diferensialın xassələrinə uyğundur. Məs., tsiklik proses zamanı hal funksiyasının dəyişməsi sıfıra bərabərdir:

$$\oint dz = 0$$

\*Termodinamik xassələri (parametrləri) miqdarı ifadə edən kəmiyyətlər *termodinamik dəyişənlər* adlanırlar. Bir-birləri ilə əlaqəli olduqlarından onları *asılı olmayan dəyişənlər* və *funksiyalara* bölürlər. Belə bölünmə riyazi kəmiyyətlərin argument və funksiyaya bölünməsinə ekvivalentdir. Birbaşa ölçülə bilən parametrlər *əsas* (temperatur, təzyiqlə, həcm, sıxlıqla, qatılıqla) hesab olunur. Daxili enerji, entalpiya, entropiya və digər analogi parametrlər *əsas parametrlərin funksiyaları* hesab olunurlar. Parametrlər əlaqəli olduqlarından sistemin halını xarakterizə etmək üçün yalnız müəyyən sayda dəyişənlərin verilməsi kifayətdir. Verilən bu dəyişənlərə asılı olmayan, digərlərinə asılı olmayan dəyişənlərin funksiyası kimi baxılır. Beləliklə, kontekstdən və çıxarışdakı və ya termodinamik tənlikdəki konkret rolundan asılı olaraq eyni bir xarakteristika *termodinamik kəmiyyət, dəyişən, parametrlər, funksiya* və ya sadəcə *xassə* adlandırılı bilər.

\*\**Daxili* və *xarici* parametrlər fərqləndirilir. Xarici parametrlər sistemə daxil olmayan cisimlərin vəziyyəti ilə müəyyənləşir (həcm, elektrik sahəsinin intensivliyi). Daxili parametrlər sistemə daxil olan hissəciklərin hərəkətləri və fəzada paylanmalarının toplusu ilə müəyyənləşir (temperatur, təzyiqlə, daxili enerji, sıxlıqla). Sistemə daxil olan hissəciklərin fəzada paylanması xarici cisimlərin vəziyyətindən asılı olduğuna görə *daxili parametrlər sistemin hissəciklərinin vəziyyəti və hərəkəti və xarici parametrlərin qiyməti ilə müəyyən olunurlar*.

## 1.2. Daxili enerji. Entalpiya. İstilik və iş

Termodinamikada mühüm əhəmiyyət kəsb edən parametrlərdən biri sistemin daxili enerjisidir. Sistemin bütövlükdə sürəti və vəziyyətindən asılı olan kinetik ( $E_{kin}$ ) və potensial ( $E_{pot}$ ) enerjilərini ayırısaq, onun qalan enerjisi sadə halda (elektrik və maqnit sahələri yoxdur) sistemin temperaturu, həcmi və tərkibindən asılı olacaq. Bu enerji sistemin daxili enerjisi adlanır və  $U$  ilə işarə edilir. Beləliklə sistemin enerjisi

$$E = E_{kin} + E_{pot} + U$$

Sistemin daxili enerjisi onu təşkil edən hissəciklərin– molekul, atom və atom hissəciklərinin bir-birilə qarşılıqlı təsirinin potensial enerjiləri və onların xaotik hərəkətinin kinetik enerjilərinin cəminə bərabərdir. Sistemin daxili enerjisi dedikdə bura, yuxarıda göstərdiyimiz kimi, sistemin ümumilikdə götürülmüş kinetik enerjisi və sistemin fəzada vəziyyəti ilə əlaqədar olan potensial enerjisindən başqa bütün enerjiləri daxildir. Daxili enerjinin qiyməti maddələrin təbiəti, onların kütlələri, hal parametrlərindən ( $P, V, T$ ) asılıdır. Daxili enerjinin mütləq qiymətini hesablamaq mümkün deyil. Çünki sistemin elə bir halı mövcud deyil ki, həmin halda  $U = 0$  olsun. Termodinamikada buna ehtiyac yoxdur. Termodinamikada daxili enerjinin dəyişməsinin əhəmiyyəti vardır:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

( $\Delta$  (delta)- sonlu dəyişməni göstərir).

$U$  – *hal funksiyasıdır*. Yəni,  $\oint dU = 0$

$U$  – *ekstensiv kəmiyyətdir*. Molekulların hərəkətinin kinetik enerjisi temperaturdan, molekullararası qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi isə həcmdən asılı olduğu üçün, ümumi halda sistemin daxili

enerjisi sistemin parametrlərindən asılıdır. Deməli, ümumi halda daxili enerji temperatur və həcmdən asılıdır.  $T$ ,  $V$  və digər makroskopik parametrlərin qiyməti sistemin halını birqiymətli təyin etdiyindən, onlar sistemin daxili enerjisini də birqiymətli təyin edir. Təmiz maddənin daxili enerjisi baxılan anda sistemin halını xarakterizə edən istənilən iki asılı olmayan dəyişənlərin ( $P$ ,  $V$ ), ( $P$ ,  $T$ ) və ( $V$ ,  $T$ ) hal funksiyası kimi təyin oluna bilər. Adətən daxili enerjiyə  $T$  və  $V$  funksiyası kimi baxmaq daha əlverişlidir:

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

Onda daxili enerjinin tam diferensialı üçün yazıla bilər:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

İdeal qazların daxili enerjisi molekulların hərəkətinin kinetik enerjisindən və atomların molekuldakı rəqsi hərəkətlərinin enerjisindən ibarətdir. İdeal qazlarda molekullar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmadığından onların daxili enerjisi həcm və təzyiqdən asılı deyil:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

Praktikada proseslərin çoxu sabit təzyiqdə aparıldığından bu halda sistemin halını müəyyən edən əsas dəyişənlər kimi həcm və temperatur deyil, təzyiq və temperaturdan istifadə etmək əlverişli olur. Ona görə də termodinamikada daxili enerji ilə yanaşı entalpiya anlayışından da istifadə olunur. **Entalpiya və daxili enerji arasındakı asılılıq** aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$H=U+PV \quad (1.1)$$

Tənliyindəki  $PV$  hasili molekullararası potensial qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir.  $U$ ,  $V$ ,  $P$  hal funksiyaları olduğundan **entalpiya** da **hal funksiyasıdır**. Ona görə də proses zamanı  $\Delta H=H_2-H_1$  olur.



Entalpiyanın fiziki mənasını asanlıqla aşağıdakı kimi müəyyənləşdirmək olar. Qazla doldurulmuş və porşenlə təchiz olunmuş silindr (*hündürlüyü  $h$ , en kəsiyinin sahəsi  $S$ -dir*) götürək. Porşen üzərində çəki daşları vardır və onlar porşenin vahid sahəsinə  $P$  qüvvəsi ilə təsir edirlər. Verilmiş cisim (qaz) və yüklü porşendən ibarət genişlənmiş sistemə baxaq. Bu sistemin enerjisi verilmiş cismin daxili enerjisi və üzərində yük olan porşenin potensial enerjisi ( $PhS = PV$ ) cəminə bərabərdir ( $U + PV$ ). Ona görə də entalpiyanı bəzən **genişlənmiş sistemin enerjisi** də adlandırırlar.

**Entalpiya ekstensiv kəmiyyətdir və additivlik xassəsinə malikdir.** Həm daxili enerji, həm də entalpiya üçün əgər sistemin daxili enerjisi və entalpiyası artarsa  $\Delta U > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ; azalarsa  $\Delta U < 0$ ,  $\Delta H < 0$  qəbul edilir. Prosesdə istifadə edilən işçi cisimlər maye və bərk cisimlər olduqda proses zamanı  $\Delta U$  və  $\Delta H$  arasında fərq az olur, qazlar iştirak etdikdə isə böyük olur.

İdeal qazların daxili enerjisi  $V$ ,  $P$ -dən asılı olmayıb yalnız  $T$ -dən asılı olduğuna görə (1.1) tənliyindən görünür ki, ideal qazların entalpiyası da  $P$  və  $V$ -dən asılı deyil. Çünki sabit temperaturda ideal qazlar üçün Boyl-Marriot qanununa görə  $PV = \text{const}$  olur.

Termodinamik sistem ətraf mühitlə təmas zamanı ətraf mühitlə enerji mübadiləsində olur. **Enerji mübadiləsi istilik və iş formasında baş verir.** Başqa sözlə termodinamikada istilik və iş enerjinin növü kimi deyil, enerjinin ötürülmə forması kimi baxılır. Enerjinin istilik formasında ötürülməsini başa düşmək üçün aşağıdakı təcrübəyə müraciət edək.

Fərz edək ki, sistem iki hissədən ibarətdir. Sol və sağ hissələri arasında istiliyi yaxşı keçirən arakəsmə var. Hər iki hissədə qaz yerləşir. Sol hissədə temperatur  $T_1$ , sağ hissədə isə  $T_2$ -dir və  $T_1 > T_2$ . Onda molekulyar-kinetik nəzəriyyəyə görə sol hissədə qaz molekullarının orta kinetik enerjisi sağ hissədəkindən böyük

olacaq. Bu halda sol hissədə olan molekullar arakəsmə ilə toqquşduqda enerjilərinin bir hissəsini arakəsməyə verəcəklər. Sağ hissədəki molekullar arakəsmə ilə toqquşduqda enerji alacaqlar. Nəticədə sol hissədə soyuma, sağ hissədə qızma baş verəcək. Bu proses qabdakı maddələrin temperaturuları bərabərləşənə qədər davam edəcəkdir.

Göründüyü kimi, bu halda heç bir yerdəyişmə baş vermədiyindən heç bir iş görülməyəcək. İş görülmədən enerjinin *molekulların xaotik hərəkəti nəticəsində* sistemin bir hissəsindən digərinə ötürülməsi forması ***istilik ötürülməsi*** adlanır. Göründüyü kimi, istilik sistemin halı ilə deyil, proseslə bağlı olduğundan ümumi halda ***istilik hal funksiyası deyil***. İstiliyin sonlu miqdarı  $Q$ , sonsuz kiçik miqdarı (elementar istilik)  $\delta Q$  ilə işarə edilir.  $\delta Q$  tam diferensial deyildir. Termodinamikada əgər sistem ətraf mühitdən istilik formasında enerji alırsa, istiliyin işarəsi müsbət (+), verirsə mənfi (-) qəbul edilir.

Mexanikada iş qüvvənin hərəkət edən cismə təsiri ilə müəyyənləşir. Termodinamik sistemlər hərəkət etməzlər, hərəkət sürətləri sıfırdır. Lakin sistemin həcmi böyüyüb-kiçilə bilər. Sistemin müəyyən hissələri bu zaman bir-birinə nəzərən yerlərini dəyişirlər. Bunun nəticəsində iş görülmə bilər. Bu iş ümumilikdə götürülmüş sistemin kinetik enerjisinin dəyişməsi nəticəsində deyil, daxili enerjisinin dəyişməsi nəticəsində baş verir. Termodinamikada genişlənmə işinə ümumilikdə baxılır. Bu zaman qəbul edilir ki, sistem iş görürsə, işin işarəsi müsbət (+), sistem üzərində görülən işin işarəsi isə mənfi (-) olur. Bəzi ədəbiyyatlarda isə əksinə sistem üzərində görülən iş müsbət, sistemin ətraf mühit üzərində gördüyü iş isə mənfi qəbul edilir. Biz birinci halı qəbul edəcəyik. İş  $W$  ilə işarə edilir. İş hal funksiyası deyildir. Qazın xarici təzyiqlə qarşı gördüyü sonsuz kiçik genişlənmə işi:

$$\delta W = PdV \quad (1.2)$$

Göründüyü kimi, elementar iş intensiv parametrin ekstensiv parametrin dəyişməsinə olan hasilidir. Termodinamikada genişlənmə işlərindən başqa bütün işlər *faydalı iş* adlanır və adətən  $W'$  işarə olunur.

Sistem iş gördükdə ətraf mühitdəki müəyyən cisimlər yerdəyişmələr edirlər. Ona görə də aydındır ki, *sistem o halda iş görə bilir ki*, xarici cisimlər yerdəyişmə etsinlər, başqa sözlə, sistemin halını müəyyən edən *xarici parametrlər dəyişsinlər*. Qeyd edək ki, ətraf mühitin (xarici qüvvələrin) sistem üzərində gördüyü iş sistemin gördüyü işə mütləq qiymətcə bərabər, işarəcə əksdir ( $W_{xar} = -W$ ).

İstilik və işin xassələri arasında oxşarlıqlarla yanaşı fərqlər də vardır. Enerjinin istilik formasında ötürülməsi molekulların xaotik hərəkəti nəticəsində baş verir, iş formasında ötürülməsi molekulların nizamlı hərəkəti (qaz molekullarının porşənə tərəf hərəkəti) nəticəsində baş verir. İş istiliyə çevrildikdə molekulların nizamlı hərəkəti nizamsız hərəkətə keçir. İstilik molekulların xaotik hərəkəti nəticəsində enerjinin mikroskopik ötürülmə forması olduğundan *istiliyin ötürülməsi zamanı kütlə daşınması və xarici parametrlərin dəyişməsi baş vermir*. İş enerjinin makroskopik ötürülmə forması olduğundan *iş görülən zaman kütlə daşınması və xarici parametrlərin dəyişməsi baş verir*.

\*İş enerjinin makroskopik, istilik isə mikroskopik ötürülmə forması olduğundan azsaylı molekulardan ibarət sistemlərdə iş və istilik arasındakı fərq itir.

### 1.3. Termodinamikanın ilkin postulatları

Termodinamikada qanunlardan başqa bir sıra qəbuletmələrdən istifadə olunur ki, onlar *termodinamikanın ilkin postulatları* adlanırlar. Bunlardan birincisi *termodinamik tarazlıq*

*haqqında postulat*dır. Postulata görə *istənilən izolə olunmuş sistem zaman keçdikcə tarazlıq halına gəlir və özbaşına tarazlıq halından çıxma bilməz*. Bu postulat termodinamikanın tətbiq sərhədlərini müəyyənləşdirir (tarazlıq halı mümkün olmayan sistemlərə və tarazlıq halından özbaşına böyük kənarçıxmalarla əlaqəli bütün hadisələrə termodinamikada baxılmır).

Bu postulata görə, *əvvəla* tarazlıqda olan izolə olunmuş sistemlərdə makroskopik dəyişikliklər baş vermir. Sistemin halını müəyyən edən parametrlər sistemi təşkil edən hissəciklərin koordinat və sürətlərinin orta qiymətlərinin funksiyasıdır. Tarazlıq halında hissəciklərin hərəkəti dayanmır. Ona görə termodinamik xassələr sabit qalmayıb, müəyyən orta qiymət ətrafında fluktuasiya edirlər. Bu səbəbdən tarazlığın mikroskopik mənzərəsinə termodinamik model tətbiq olunmur. Makroskopik kəmiyyətlər üçün orta qiymətlərin fluktuasiyası nisbətən kiçikdir və buna görə də hadisələri termodinamik təsvir etmək olur. *İkinci*, tarazlıq haqqında postulata görə hər bir sistemin termodinamiki xassələri onun tarazlıq halına necə gəlməsindən asılı olmayıb, sistemin tarazlıq halının funksiyasıdır.

İkinci postulat *temperaturun mövcudluğu haqqında postulatdır* (və ya *termodinamikanın sıfırıncı qanunu*). Temperaturun xüsusi xassələri haqqında məsələ termodinamikanın ikinci qanununun əsaslandırılması ilə əlaqədar olaraq yaranmışdır. Termodinamikanın birinci və ikinci qanunları müəyyən hal funksiyalarının (daxili enerji və entropiya) mövcudluğunu göstərdiyi kimi, bu postulat da temperaturun mövcudluğunu göstərir. Postulat termodinamikanın hər iki qanunundan sonra kəşf olunsada məntiqi baxımdan onlardan əvvəl olmalıdır. Ona görə də sıfırıncı qanun adlanır. Bu postulata görə *termodinamik tarazlıqda*

*olan sistemlərdə temperatur mövcud olduğundan temperatur tarazlıq (halının) termodinamik parametridir.*

Termodinamikanın sıfırıncı qanununa görə istilik mübadiləsi hadisələrində temperatur  $T$  ümumiləşmiş qüvvə rolunu oynayır. Bu, o deməkdir ki, *əgər A sistemi B sistemi ilə istilik tarazlığındadırsa və B sistemi də öz növbəsində C sistemi ilə istilik tarazlığındadırsa, onda A və C sistemləri öz aralarında istilik tarazlığındadırlar* (onların təması zamanı istilik ötürülməsi baş vermir). Bu, istilik mübadiləsi hadisələri üçün ümumiləşmiş qüvvə kimi temperaturu daxil etməyə ciddi imkan verir. Yəni,  $T_A = T_B$  və  $T_B = T_C$  münasibətlərindən  $T_A = T_C$  alınır.

Temperaturun mövcudluğu haqqında postulata görə sistemin termodinamik tarazlıq halı xarici parametrlər və temperaturla müəyyənləşir. Uyğun olaraq, daxili parametrlər sistemin halını xarakterizə etsələr də tarazlıqda olan sistemin asılı olmayan parametrləri deyillər. Beləliklə, ikinci postulatı belə də ifadə etmək olar: *bütün tarazlıq daxili parametrləri xarici parametrlərin və temperaturun funksiyasıdırlar*. Sistemin enerjisi onun daxili parametri olduğundan tarazlıq halında enerji xarici parametrlərin və temperaturun funksiyası olur. Bəzən enerji və temperaturun funksional əlaqəsi postulat kimi verilir: *xarici parametrlərin verilmiş qiymətində sistemin enerjisi temperaturun monoton funksiyasıdır*. Bu ifadə termodinamikanın *üçüncü postulatı* adlanır. Bəzən bu postulatı belə də ifadə edirlər: *sistemin bütün xassələri (o cümlədən daxili parametrlərin bütün qiymətləri) xarici parametrlərin, temperaturun və sistemin tərkibinin birqiymətli funksiyasıdır*.

Beləliklə, termodinamikanın ilkin postulatları tarazlıqda olan sistemlərin termodinamik funksiyalarının arqumenti kimi xarici parametrlərin dəsti və temperaturu (və ya enerjini) istifadə etməyin

mümkünlüyünü əsaslandırır. Bu, məlum tərkibli sistemin termodinamik xassələrini təcrübədə ölçülən xarici termodinamik parametrlərin, həmçinin temperaturun qiyməti ilə təsvir etməyə imkan verir.

Baxılan postulatlar kifayət qədər aydın mühakimələrdir və ilk baxışda elə görünə bilər ki, onların verilməsi vacib deyil. Ancaq bu postulatlar termodinamikanın ciddi riyazi aparatının yaradılması üçün vacibdirlər.

\*Xarici şərait dəyişmədikdə sistemin gəldiyi hala **termodinamik tarazlıq halı** (termodinamik parametrlər zamana görə dəyişmir və sistemdə maddə və istilik axını olmur) deyilir. Termodinamik tarazlıq halında mexaniki, termiki, kimyəvi tarazlıq şərtləri ödənilir (sistemin bütün həcmində təzyiq, temperatur və kimyəvi potensial sabit olur). Sistemin verilmiş haldan tarazlıq halına keçid prosesi **relaksasiya**, bu prosesin baş verdiyi müddət **relaksasiya müddəti** adlanır.

#### 1.4. Termodinamikanın I qanunu

Termodinamikanın birinci qanununun kəşfində H.Hess (1840), R.Mayer (1842), C.Coul (1847), H.Helmholts (1847) və digərlərinin böyük xidmətləri olmuşdur. Termodinamikanın I qanunu enerjinin saxlanması və ekvivalent miqdarda çevrilməsi qanununun xüsusi halı olub, onun termodinamiki proseslərə tətbiqidir. Ona görə də enerjinin saxlanması və ekvivalent miqdarda çevrilməsi qanununun bütün ifadələri termodinamikanın I qanunu üçün doğrudur. Termodinamikada **istilik və iş formasında** enerji çevrilmələrinə baxılır. Coulun klassik təcrübələrində göstərilir ki, iş və istilik bir-birinə ekvivalent miqdarda çevrilirlər. Qəbul edək ki, sistem ilkin haldan çıxaraq müxtəlif çevrilmələrə məruz qaldıqdan sonra ilkin hala qayıdıb. Onda iş ( $W$ ) və istiliklərin ( $Q$ ) cəbri cəmini  $\oint \delta W$  və  $\oint \delta Q$  ilə göstərə bilərik. İş və istiliyin ekvivalent çevrilmə qanununa görə

$$\oint \delta W = J \oint \delta Q \quad (1.3)$$

olacaq. Burada  $J$  – ekvivalentlik əmsalıdır və iş və istiliyin ölçü vahidlərindən asılıdır. Əgər onların hər ikisi eyni ölçü vahidi ilə ölçülürsə, onda  $J=1$  olar.

Termodinamikanın I qanunu dairəvi olmayan prosesə baxdıqda alınır. Əgər sistem 1 halından 2 halına keçərsə, onda

$$\int_1^2 \delta W \neq \int_1^2 \delta Q \quad \text{və yaxud} \quad W \neq Q$$

olar (burada  $J=1$ ). Onda elementar (sonsuz kiçik) termodinamik proses üçün  $\delta W \neq \delta Q$  olduğundan, onların fərqi  $dU$  ilə işarə etsək:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.4)$$

olur.

Onda sonlu proses üçün

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W$$

və yaxud

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1.5)$$

$U_1$  və  $U_2$  – uyğun olaraq sistemin 1 və 2 hallarındakı daxili enerjiləridir. (1.5) tənliyinə görə  $Q - W$  fərqi daxili enerjinin dəyişməsinə bərabər olur.

Əgər verilmiş sistem 1 halından 2 halına keçdikdən sonra yenidən 1 halına qayıdırsa onda (1.3) tənliyinə görə

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta W = 0 \quad (1.6)$$

olur. Dairəvi inteqral üzrə  $\oint dU = 0$  olduğundan  $U$  **hal funksiyasıdır**. Yəni, proses zamanı daxili enerji dəyişikliyi prosesin yolundan asılı olmur.

Yuxarıda aparılmış mühakimə sistemin hal funksiyasını – daxili enerjisini termodinamik əsaslandırılmış olur. (1.4) və (1.5) tənliklərini aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.7)$$

$$Q = \Delta U + W \quad (1.8)$$

Yuxarıda yazılan tənliklər *termodinamikanın I qanununun riyazi ifadələridir*. Onları aşağıdakı kimi ifadə etmək olar. Məs.,

(1.4) və (1.6) tənliklərinə görə:

- *U sistemin halının kəsilməz, birqiyəmətli, sonlu funksiyasıdır*;

(1.7) və (1.8) tənliklərinə görə:

-*sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına və sistemin ətraf mühit üzərində gördüyü işə sərf olunur*;

(1.4) və (1.5) tənliklərinə görə:

-*sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi sistemin ətraf mühitdən aldığı istiliklə sistemin gördüyü iş arasındakı fərqə bərabərdir*;

(1.6) tənliyinə görə:

-*ekvivalent miqdarda enerji sərf etmədən iş görmək mümkün deyil, yəni birinci növ əbədi mühərrik mümkün deyil*.

Sistemdə yalnız genişlənmə işi görülərsə, termodinamikanın I qanununun (1.7) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1.9)$$

Sistemdə digər işlər də görülərsə

$$\delta Q = dU + PdV + \delta W' \quad (1.10)$$

Burada  $W'$  genişlənmə işindən fərqli olan işlərdir və  *faydalı iş* adlanır.

\*Xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü iş sistemin gördüyü işə mütləq qiymətcə bərabər, işarəcə əks olduğundan ( $W = -W_{xar}$ ) (6) tənliyini  $\Delta U = Q + W_{xar}$  kimi də yazmaq olar. Bu tənliyə görə, sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi sistemə verilən istiliklə xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü işin cəminə bərabərdir.

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

*Həlli*: Termodinamikanın I qanununa görə

$$\Delta U = Q - W$$

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

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



$$1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \frac{360}{18} \text{mol} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{423}{273} = 70,3 \text{ kC}$$

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

### 1.5. İstilik tutumu

Kimyəvi termodinamikada geniş istifadə olunan fiziki kəmiyyətlərdən biridə istilik tutumudur. Verilmiş kütləli maddəni 1 K qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarına *istilik tutumu* (C) deyilir. Qızma zamanı sistemdə aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir: a) Kimyəvi reaksiya baş verməməli; b) Faza çevrilmələri baş verməməli; c) Həcmi genişlənmə işindən başqa digər işlər görülməməlidir.

İstilik tutumu maddənin təbiəti, miqdarı (kütləsi), aqreqat halı və temperaturundan asılıdır. İstilik tutumu maddə miqdarından asılı olduğuna görə onu maddənin 1 qramına (*xüsusi istilik tutumu*) və ya 1 moluna (*molyar istilik tutumu*) aid edirlər. Molyar istilik tutumundan daha geniş istifadə edilir.

İstilik tutumu temperaturdan asılı olduğuna görə *orta* və *həqiqi istilik tutumları* fərqləndirilir. Verilmiş miqdar maddəni  $T_1$  temperaturundan  $T_2$  temperaturuna qızdırmaq üçün Q istiliyi sərf olunursa, onda

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.11)$$

*orta istilik tutumu* adlanır.

Verilmiş miqdar maddənin temperaturunu sonsuz kiçik  $dT$  qədər artırmaq üçün  $\delta Q$  istiliyi tələb olunarsa, onda

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.12)$$

kəmiyyəti *həqiqi istilik tutumu* adlanır.

(1.12) tənliyinə görə

$$Q = \int \delta Q = \int C dT$$

bu ifadəni (1.11)-də nəzərə alsaq, orta ( $\bar{C}$ ) və həqiqi ( $C$ ) istilik tutumları arasında əlaqəni alarıq

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.13)$$

İstilik tutumu qızdırılma şəraitindən asılıdır. Ona görə də qızdırılma şəraitindən asılı olaraq *izobar* ( $C_p$ ) və *izoxor* ( $C_v$ ) *istilik tutumları* fərqləndirilir. Qızma sabit təzyiqdə baş verdikdə ( $P = \text{const}$ )

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (1.14)$$

sabit həcmdə baş verdikdə ( $V = \text{const}$ )

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (1.15)$$

Adətən  $C_p > C_v$  olur (çünki, sabit təzyiqdə qızdırılma zamanı həcmi genişlənmə işi də görülür). Qazlarda bu fərq böyük, maye və bərk maddələrdə kiçik olur.

İdeal qazların molyar istilik tutumları üçün

$$C_p = C_v + R; \quad C_v = \frac{i}{2} R$$

Biratomlu qazlar üçün  $i=3$ , ikiatomlu və xətti molekullar üçün  $i=5$ , qeyri-xətti çoxatomlu molekullar üçün  $i=6$ .

Maddələrin istilik tutumlarını təqribi hesablamaq üçün Dülonq-Pti və Neyman –Kopp qaydalarından istifadə etmək olar. **Dülonq-Pti qaydasına görə** biratomlu kristallik maddənin sabit həcmdə istilik tutumu

$$C_v = 3R = 25C / \text{mol} \cdot K$$

**Neyman –Kopp qaydası** additivlik qaydası da adlanır. Bu qaydaya görə mürəkkəb maddənin istilik tutumu onu təşkil edən elementlərin bəsit haldakı istilik tutumlarının cəminə bərabərdir. Məs.,  $A_n B_m$  maddəsi üçün

$$C = nC_A + mC_B$$

Bu qayda o halda tətbiq olunur ki, mürəkkəb maddənin və onu əmələ gətirən bəsit maddələrin quruluşları və onlarda rabitənin təbiəti eyni olsun.

Dülonq-Pti və Neyman –Kopp qaydaları təqribi xarakter daşıdığından istilik tutumunu adətən praktik təyin edirlər və maddələrin istilik tutumlarının ( $C_p$  və ya  $C_v$ ) temperaturdan asılılıqları 300-1500 K temperatur intervalında

$$C_p = a + bT + dT^2 \quad (1.16)$$

və ya

$$C_p + a' + b'T + d'T^2 \quad (1.17)$$

tənlikləri şəklində məlumat kitabında verilir. Burada  $a, b, d, a', b', d'$  –təcrübədə təyin edilən sabitlərdir. Adətən üzvi maddələrin istilik tutumu (1.16) tənliyi, qeyri-üzvi maddələrin istilik tutumu (1.17) tənliyi şəklində verilir.

İstilik tutumlarının qiymətini çox aşağı temperaturlarda təyin etmək praktiki baxımdan çətindir. Bu halda adətən Debay düsturundan istifadə edilir:

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 = \alpha T^3 \quad (1.18)$$

$T$ - verilmiş temperatur,  $\theta$  – Debaya görə xarakteristik temperaturdur. Bu tənlikdən istifadə edərək istilik tutumlarının qiymətini 15 K-dən aşağı temperaturlarda hesablamaq əlverişlidir. Debaya görə xarakteristik temperaturun qiyməti maddənin təbiətindən asılı olub, temperaturundan asılı olmur. Maddələrin xarakteristik temperaturlarının qiyməti təcrübə təyin edilir və məlumat kitablarında verilir. Əgər məlumat kitabında yoxdursa, onun qiymətini müxtəlif yarımempirik tənliklərlə hesablamaq olar. *Qeyd:  $C_p$  və  $C_v$  arasında əlaqənin riyazi çıxarışı 1.6 bölməsində verilmişdir.*

\*Atom qəfəslı maddələr üçün xarakteristik temperaturu Lindeman tənliyi ilə hesablamaq olar:  $\theta = \sqrt{\frac{T_{or}}{MV^3}}$  burada  $T_{or}$  –maddənin ərimə temperaturu; M- maddənin molyar kütləsi; V-maddənin molyar həcmidir.

\*Ümumi halda istilik tutumu hal funksiyası deyildir. Sistemin temperaturları bir dərəcə fərqlənən bir haldan digərinə keçməsi üçün lazım olan istiliyin miqdarı prosesin yolundan asılıdır. Ancaq proses məlumdursa (izoxor, izobar və s.), istilik hal funksiyası olur.

\*Bərk cisimlər üçün istilik tutumunun temperaturdan asılılığı Plank-Eynşteyn və Debay nəzəriyyələri ilə verilir. Bu nəzəriyyələrə görə nisbətən yüksək temperaturlarda bərk cisimlərin atom istilik tutumları sabit olub  $3R$  təşkil edir (Dülonq-Pti empirik qaydasına uyğundur). Çox aşağı temperaturlarda (mütləq sıfır yaxınlığında) istilik tutumu Debay nəzəriyyəsinə görə 1.18 tənliyi ilə müəyyənləşir.

\*Qazlar üçün istilik tutumu nəzəriyyəsinə görə istilik tutumu irəliləmə, fırlanma və rəqsi təşkiledicilərdən ibarətdir. İrəliləmə və fırlanma təşkilediciləri üçün sərbəstlik dərəcəsinə görə enerjinin bərabər paylanması prinsipini qəbul etmək olar. Hər bir sərbəstlik dərəcəsinə ( $i$ ) düşən istilik tutumu  $\frac{1}{2}R$ , enerji  $\frac{1}{2}RT$  –dir. İrəliləmə sərbəstlik dərəcələri sayı 3, fırlanma sərbəstlik dərəcələri sayı xətti molekullar üçün 2, qeyri-xətti molekullar üçün isə 3-dür. Nisbətən yüksək olmayan temperaturlarda təqribi hesablamalarda rəqsi istilik tutumunu nəzərə almamaq olar. Yüksək temperaturlarda rəqsi istilik tutumunu nəzərə almaq lazımdır və nəticədə istilik tutumu temperaturdan asılı olur.

\* *Məsəl.* Korundun ( $Al_2O_3$ ) molyar istilik tutumunun  $C_p=115+12,8 \cdot 10^{-3}T -35,4 \cdot 10^5 T^{-2}C/(mol \cdot K)$  olduğunu bilərək 1 kq korundu 298K-dən 1000 K temperatura qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarını hesablayın.

$$\begin{aligned} \text{Həlli: } \delta Q_p &= nC_p dT \quad \text{və} \quad n = \frac{1000}{102} \text{ mol olduğundan} \\ Q_p &= \frac{1000}{102} \int_{298}^{1000} C_p dT = \frac{1000}{102} \int_{298}^{1000} (115 + 12,8 \cdot 10^{-3}T - 35,4 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \frac{1000}{102} \cdot \\ & \left[ 115(1000-298) + \frac{1}{2} \cdot 12,8 \cdot 10^{-3} (1000^2 - 298^2) - 35,4 \cdot 10^5 \frac{(1000-298)}{298 \cdot 1000} \right] = \\ & = 766900C = 766,9 \text{ kC} \end{aligned}$$

### 1.6. Kalorik əmsallar

Termodinamik sistemi bir haldan digər hala keçirmək üçün lazım olan istiliyi hesablamağa imkan verən kəmiyyətlərə **kalorik əmsallar** deyilir. Onlar müəyyən fiziki mənalara malikdirlər və termodinamik hesablamalarda geniş istifadə olunurlar. Onlarla tanış olmaq üçün termodinamikanın I qanunun ifadəsinə baxaq (faydalı iş görülmür)

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1.19)$$

Daxili enerjiyə (U) həcm (V) və temperaturun (T) funksiyası kimi baxaq  $U=f(V,T)$ . Bu ifadəni diferensiallayaq:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (1.20)$$

(1.20) tənliyini (1.19) ifadəsində nəzərə alsaq

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (1.21)$$

Bu ifadəni sabit həcmdə dT-ə bölsək

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

alırıq. Tənliyin sol tərəfi  $C_V$ -ə bərabərdir. Onda  $V=\text{const}$  olduqda

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (1.22)$$

Bu tənlikdən alırıq

$$dU = C_V dT; \quad \Delta U = \int_1^2 C_V dT$$

(1.21) tənliyini  $T=\text{const}$  olduqda  $dV$ -ə bölsək

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = l$$

***l- izotermik genişlənmə istiliyidir.*** Göründüyü kimi, ***l*** kəmiyyəti iki həddin cəmindən ibarətdir

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad (1.23)$$

P-xarici təzyiq adlanır.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  - kəmiyyəti molekullar arasında qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir və **daxili təzyiq** adlanır. Qazlar üçün onun qiyməti kiçikdir, maye və bərk maddələr üçün böyükdür.

İdeal qazların daxili enerjisi həcmdən asılı olmadığına görə onlar üçün  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  olur. Onda ideal qazlar üçün (1.23) tənliyinə görə  $l=P$  olur.

(1.22) və (1.23) tənliklərini (1.21)-də nəzərə alsaq, alarıq

$$\delta Q = l dV + C_V dT \quad (1.24)$$

(1.21) tənliyinin hər iki tərəfini sabit təzyiqdə  $dT$ -ə bölək

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.25)$$

Burada

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$C_P = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P + C_V \quad (1.26)$$

Biz  $C_P$  və  $C_V$  arasında əlaqə aldıq. Bu tənlik istənilən maddə üçün doğrudur. İdeal qazlar üçün tənlik sadələşir. İdeal qazın daxili enerjisi həcmdən asılı olmadığına görə  $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0\right)$

$$C_P = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + C_V \quad (1.27)$$

İdeal qazlar üçün  $PV = RT$  tənliyini  $P=\text{const}$  olduqda temperatura görə diferensiallayaq

$$P dV = R dT \quad \text{və ya} \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Sonuncu ifadəni (1.27)-də nəzərə alaq

$$C_P = C_V + R \quad (1.28)$$

Bu ifadə **Mayer tənliyi** adlanır.

Asılı olmayan dəyişənlər  $P$  və  $T$  və ya  $P$  və  $V$  olarsa, onda daxili enerjini bu dəyişənlərin funksiyası kimi götürüb yuxarıdakı mühakimələri aparsaq, (1.24) tənliyinə analoji olan aşağıdakı ifadələri alarıq

$$\delta Q = h dP + C_p dT \quad (1.29)$$

$$\delta Q = \chi dV + \lambda dP \quad (1.30)$$

Bu tənliklərdə

$$h = \left( \frac{\delta Q}{dP} \right)_T \quad (1.31) \quad C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (1.32)$$

$$\chi = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P \quad (1.33) \quad \lambda = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V \quad (1.34)$$

(1.31)-(1.34) tənliklərindən istifadə edərək  $h$ ,  $C_p$ ,  $\chi$ ,  $\lambda$  kəmiyyətlərinin fiziki mənasını müəyyənləşdirə bilərik: ***h-təzyiqin izotermik artma istiliyi;  $C_p$ -izobar istilik tutumu;  $\chi$ -gizli izobar genişlənmə istiliyi;  $\lambda$  -gizli izoxor sıxılma (təzyiqin izoxor artma) istiliyidir.***

İdeal qazlar üçün  $h = -V$ .

$l$ ,  $C_v$ ,  $h$ ,  $C_p$ ,  $\chi$ ,  $\lambda$  – kalorik əmsallardır və göstərdiyimiz kimi, müstəqil fiziki mənalara malikdirlər. Onlardan (xüsusilə  $l$ ,  $C_v$ ,  $h$ ,  $C_p$ ) termodinamik çıxarışlarda və hesablamalarda geniş istifadə olunur.

\*Sübut edin ki, a)  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  b) ideal qazlar üçün  $h = -V$

## 1.7. Termodinamikanın I qanununun ideal qazın müxtəlif proseslərdə genişlənməsinə tətbiqi

Termodinamikanın I qanununa görə sistemdə yalnız genişlənmə işi görülürsə

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P dV \quad (1.35)$$

Sistemdə baş verən proseslər müxtəlif şəraitlərdə gedə bilər. Bütün hallarda elementar iş  $\delta W = PdV$ , sonlu iş isə  $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$  ifadəsi ilə təyin olunur. İdeal qazın iştirak etdiyi müxtəlif proseslərə baxaq:

**1. İzotermik proseslər.** İdeal qazın daxili enerjisi yalnız temperaturun funksiyası olduğuna görə belə proseslərdə  $dU = 0$  olur. Onda (1.35) tənliyinə görə

$$\delta Q_T = \delta W = PdV \quad (1.36)$$

İdeal qazlar üçün  $P = \frac{nRT}{V}$  olduğundan bu tənliyin inteqrallamasından alırıq

$$Q_T = W = \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.37)$$

$T = \text{const}$  olduqda  $P_1V_1 = P_2V_2$  olduğundan

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.38)$$

**2. İzoxor proseslər.** Bu proseslərdə həcm dəyişikliyi sıfıra bərabər olduğundan

$$\delta W = PdV = 0$$

Yəni, izoxor proseslərdə genişlənmə işi sıfıra bərabərdir. Onda (1.35) tənliyinə görə

$$\delta Q_V = dU \quad (1.39)$$

olur. Daxili enerji hal funksiyası olduğuna görə, sonuncu tənliyə görə,  **$V = \text{const}$  olduqda istilik hal funksiyası olur.**

(1.15) və (1.39) tənliklərindən alırıq

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1.40)$$

Sonuncu tənliyə görə izoxor şəraitdə sistemə verilən istilik onun daxili enerjisinin artmasına sərf olduğundan sistemin temperaturu artır, sistemdən kənara istilik verildikdə onun daxili enerjisi azaldığından temperaturu da azalır.



**3. İzobar proseslər.** İzobar prosedə sistemə verilən istilik həm sistemin daxili enerjisinin artmasına, həm də onun xarici qüvvələrə qarşı gördüyü işə sərf olunur. Nəticədə sistemin temperaturunun artması baş verir.

Sabit təzyiqdə (1.35) tənliyinə görə

$$\delta Q = dU + PdV = d(PV) = d(U + PV) = dH \quad (1.41)$$

Sonlu prosedə  $Q_p = \Delta H$ . Bu tənliyə görə H hal funksiyası olduğuna görə, ***P= const olduqda istilik hal funksiyası olur.***

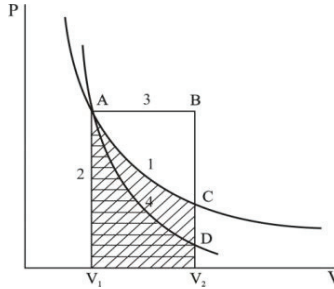
İzobar proses zamanı görülən iş

$$\delta W = PdV ; \quad W = P(V_2 - V_1) \quad (1.42)$$

İdeal qaz üçün  $PV_2 = nRT_2$  və  $PV_1 = nRT_1$  olduğunu nəzərə alsaq, (1.42) tənliyindən izobar prosedə görülən iş üçün alırıq

$$W = nR(T_2 - T_1) \quad (1.43)$$

İzotermik, izobar və izoxor proseslər zamanı ideal qaz üçün P-V asılılığına baxaq (şəkil 1.2).



**Şəkil 1.2.** Müxtəlif proseslərdə ideal qaz üçün P-V asılılığı: 1-izoterm, 2- izoxor, 3-izobar, 4- adiabat xətləridir.

Qazın  $V_1$  həcmindən  $V_2$  həcminə genişlənməsi zamanı görülən iş uyğun xətlə absis oxu arasında qalan sahəyə bərabərdir. İzobar proses zamanı görülən iş  $V_1ABV_2$  sahəsinə, izotermik proses zamanı görülən iş  $V_1ACV_2$  sahəsinə, izoxor proses zamanı görülən iş sıfıra ( $V_1A$  xəttinə uyğun olduğuna görə) bərabərdir.

**4. Adiabatik proseslər.** Bildiyimiz kimi, adiabatik proseslər zamanı sistem ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmur:  $\delta Q = 0$ . Bu prosesdə eyni zamanda həm temperatur, həm də təzyiq dəyişir. Onda, termodinamikanın I qanununa görə

$$dU = -\delta W = -PdV \quad (1.44)$$

$$\Delta U = -W \quad (1.44')$$

Daxili enerjinin dəyişməsi sabit həcmdəki istilik tutumundan asılı olduğundan

$$dU = C_V dT \quad (1.45) \quad \Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (1.45')$$

(1.44') tənliyini nəzərə alsaq

$$W = C_V(T_1 - T_2) \quad (1.46)$$

(1.44) və (1.45) tənliklərindən alırıq:

$$C_V dT = -PdV \quad (1.47) \quad \text{və ya} \quad dT = -\frac{P}{C_V} dV \quad (1.47')$$

$P$  və  $C_V$  müsbət kəmiyyətlərdir. Ona görə də (1.47')-dən görünür ki, adiabatik prosesdə temperatur ( $T$ ) və həcm ( $V$ ) dəyişmələrinin işarəsi əks olmalıdır. Yəni, adiabatik proses zamanı genişlənmə baş verirsə ( $dV > 0$ ), onda  $dT < 0$  olacaq, sistem soyuyacaq. Sıxılma baş verirsə ( $dV < 0$ ), uyğun olaraq  $dT > 0$  olacaq. Yəni, adiabatik sıxılmada sistem qızacaqdır. Çünki, adiabatik prosesdə genişlənmə zamanı sistem daxili enerjisinin azalması hesabına iş görür, ona görə də temperaturu azalır. Sistem üzərində iş gördükdə, yəni sıxılma zamanı, onun daxili enerjisi artır, nəticədə temperaturu artır.

(1.47) tənliyində ideal qazlar üçün

$PV = RT$  ( $n=1$ ) olduğunu nəzərə alsaq, alırıq

$$C_V dT = -RT \frac{dV}{V} \quad \text{və ya} \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \quad (1.48)$$

$R = C_P - C_V$  olduğunu nəzərə alsaq və

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad (\gamma > 1) \quad (1.49)$$

ilə işarə etsək, alarıq

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (1.50)$$

Bu tənliyi inteqrallayaq

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{const}$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}$$

$$\ln TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = e^{\text{const}} = \text{const}' \quad (1.51)$$

Sonuncu ifadə **adiabat tənliyi** adlanır. Adiabat tənliyini başqa formalarda da yazmaq olar. Bunun üçün ideal qazlar qanunundan istifadə etmək lazımdır:  $T = \frac{PV}{R}$

Bu ifadəni (1.51)-də nəzərə alsaq, alarıq

$$PV^\gamma = R \cdot \text{const}' = \text{const}'' \quad (1.52)$$

Sonucu, adiabat tənliyinin başqa forması olub **Puasson tənliyi** adlanır.

İdeal qazlar üçün  $V = \frac{RT}{P}$  ifadəsini (1.52)-də nəzərə alaraq

$$P \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^\gamma = \text{const}''$$

$$P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma \cdot R^\gamma = \text{const}''$$

$$P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T = \frac{1}{R} \cdot \sqrt[\gamma]{\text{const}''} = \text{const}''' \quad (1.53)$$

(1.53) ifadəsi adiabat tənliyinin digər formasıdır. (1.51)-(1.53) tənliklərindən görüldüyü kimi, **adiabatik proses zamanı  $T$ ,  $V$ ,  $P$  parametrlərindən hər üçü dəyişir.**

Adiabatik proses zamanı görülən işə baxaq. İdeal qazlar üçün

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{R}; \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{R}$$

ifadələrini (1.46) tənliyində nəzərə alaraq

$$W = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{C_V}{C_P - C_V} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (P_1V_1 - P_2V_2) \quad (1.54)$$

Şəkildə 1.2-də 4 əyrisi adiabatik prosesi xarakterizə edir. İdeal qaz  $V_1$  həcmindən  $V_2$  həcminə genişləndikdə görülən iş  $V_1ADV_2$  sahəsi ilə müəyyən olunur.

Qeyd edək ki, ideal qazlar üçün qrafiki P-V asılılığında (şəkil 1.2) adiabatlar bir-biri ilə, eləcə də izotermilər bir-biri ilə kəsişmir. Lakin, adiabatlar izotermilərlə kəsişir. Adiabat əyrisi izotermə nəzərən daha kəskin olur. Göründüyü kimi, eyni bir nöqtədə kəsişən adiabatik və izotermik proses zamanı həcmi genişlənmə işi izotermik prosesdə daha böyük olur. Buna səbəb odur ki, izotermik genişlənmə zamanı sistem ətraf mühitdən aldığı istilik hesabına iş görür, adiabatik prosesdə isə sistem daxili enerjisinin azalması hesabına iş gördüyündən təzyiqin azalması izotermik prosesə nəzərən kəskin olur. Çünki, bu halda təzyiqin azalması həm həcmi artması, həm də temperaturun azalması (daxili enerji azaldığından) hesabına baş verir.

\*Baxdığımız proseslər (izoxor, izobar, izotermik və adiabatik) real proseslərin xüsusi hallarıdır. Bunlara uyğun istilik tutumları da istilik tutumunun xüsusi növləridir. Qazlarda real proseslər göstərilən proseslərin aralığında baş verir. Qazın istilik tutumunun sabit qaldığı belə proseslər ümumi halda **politrop proseslər** adlanırlar. Politrop proseslər **politrop istilik tutumu** (C) və **politrop dərəcəsi** (n) ilə xarakterizə olunurlar. İdeal qazın politrop tənliyi belədir:  $PV^n = const$  Burada  $n = \frac{C-C_P}{C-C_V}$ ; C-verilmiş prosesdə qazın istilik tutumudur. Sadə proseslərin növündən asılı olaraq n və C aşağıdakı qiymətləri alırlar:

Proses	n	C	Proses	n	C
İzoxor	$\infty$	$C_V$	İzotermik	1	$\infty$
İzobar	0	$C_P$	Adiabatik	$\gamma$	0

\*Məsələn. N.ş –də götürülmüş 11,2 l arqon sabit həcmdə 673 K temperatúra qızdırılır. Qazın daxili enerji dəyişməsini hesablayın.

Həlli: İzoxor proseslər üçün genişlənmə işi  $W=0$ . (1.40) tənliyinə görə

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

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

$$\Delta U = \frac{11,2}{22,4} \int_{273}^{673} 1,5 \cdot 8,314 \cdot dT = 0,5 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \cdot (673 - 273) = 2494,2 \text{ C}$$

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

Həlli: Su buxarını ideal qaz hesab etsək, (1.38) tənliyinə görə

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K} \cdot \ln \frac{1,2 \cdot 10^5}{1,2 \cdot 10^4} = 229,7 \text{ kC}$$

\*Məsələ. 298K və  $1,013 \cdot 10^5$  Pa təzyiqdə 56q azot vardır. Aşağıdakı proseslərdə Q, W,  $\Delta U$  və  $\Delta H$  qiymətlərini müəyyən edin: a)  $0,15 \text{ m}^3$  həcmə izotermik genişləndikdə; b)  $0,15 \text{ m}^3$  həcmə izobar genişləndikdə; c)  $2,026 \cdot 10^5$  Pa təzyiqə izoxor qızdırıldıqda; d)  $2,026 \cdot 10^5$  Pa təzyiqə adiabat sıxıldıqda.

Qəbul edin ki, azot ideal qaz qanunlarına tabe olur və sabit təzyiqdə istilik tutumu  $29,5 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ -dir.

Həlli: a) İzotermik genişlənmələr üçün  $\Delta U = 0$  və  $\Delta H = 0$ .

$$\text{Azotun mol sayı } n = \frac{n}{M} = \frac{56}{28} = 2 \text{ mol}$$

Azotun ilkin həcmi

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5} = 0,049 \text{ m}^3$$

Istilik və işin miqdarını (1.37) tənliyinə görə hesablayırıq

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{0,15}{0,049} = 5,54 \text{ kC}$$

b) İzobar proseslər üçün (1.41) tənliyinə görə

$$Q_P = \Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$$

İzobar proseslərdə ideal qazlar üçün  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$  olduğundan  $V_2 = \frac{T_1}{V_1} \cdot V_2$  olur. Bu ifadəni əvvəlki tənlikdə yazıb,  $Q_P$  və  $\Delta H$  qiymətlərini hesablayaq.

$$Q_P = \Delta H = \frac{nC_P T_1}{V_1} (V_2 - V_1) = \frac{2 \cdot 29,5 \cdot 298}{0,049} (0,15 - 0,049) = 36,2 \text{ kC}$$

İzobar prosesdə genişlənmə işi (1.42) tənliyinə görə

$$W = P(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 (0,15 - 0,049) = 10,2 \text{ kC}$$

(1.5) tənliyindən daxili enerji dəyişikliyi hesablayırıq

$$\Delta U = Q - W = 36,2 - 10,2 = 26 \text{ kC}$$

c) İzoxor proseslər üçün

$$W = 0 \quad ; \quad Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$C_V = C_P - R = 29,5 - 8,314 = 21,186 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$C_V$  sabit olduğundan

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{nC_V T_1}{P_1}(P_2 - P_1) =$$

$$\frac{2 \cdot 21,186 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 12,63 \text{ kC}$$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P$  olduğundan

$$\Delta H = \Delta U + V_1(P_2 - P_1) = 12,63 + 0,049(2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 17,59 \text{ kC}$$

d) Adiabatik sıxılda  $Q = 0$  və  $W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2)$

Adiabat tənliyinə görə  $P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T = \text{const}$ . Onda

$$P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T_1 = P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T_2$$

$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{29,5}{21,186} = 1,39$  olduğunu bilərək tənlikdən  $T_2$  qiymətini hesablayırıq

$$T_2 = \frac{P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T_1}{P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot T_1 = \left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5}\right)^{\frac{1,39-1}{1,39}} \cdot 298 = 2^{0,28} \cdot 298 = 1,214 \cdot 298 = 361,8 \text{ K}$$

Onda

$$W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2) = 2 \cdot 21,186 \cdot (298 - 361,8) = -2,7 \text{ kC}$$

Entalpiya dəyişikliyi

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$V_2$  qiymətini  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$  adiabat tənliyindən tapırıq

$$\Delta H = \Delta U + P_1 V_1 \left[ \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] =$$

$$2,7 + 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,049 \cdot \left[ \left(\frac{2,026}{1,013}\right)^{\frac{1,39-1}{1,39}} - 1 \right] = 3,76 \text{ kC}$$

## II FƏSİL. TERMİDİNAMİKANININ I QANUNUNUN KİMYƏVİ PROSESLƏRƏ TƏTBİQİ. TERMOKİMYA

### 2.1. Termokimya. Hess qanunu

Məlumdur ki, kimyəvi reaksiyalar istiliyin ayrılması və ya udulması ilə müşayiət olunur. İstilik ayrıldıqda reaksiya *ekzotermik*, udulduqda *endotermik* adlanır. Ümumi halda kimyəvi reaksiyalar zamanı ayrılan və ya udulan istiliyin miqdarına *reaksiyanın istilik effekti* deyilir. Ancaq bu cür təyin etmədə istilik effekti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti və reaksiyanın aparılma şəraitindən əlavə, həmçinin reaksiyaya daxil olan maddələrin miqdarından da asılı olur və müxtəlif reaksiyaların istilik effektlərini müqayisə etmək mümkün olmur. Ona görə də maddə miqdarından asılı olmaması üçün reaksiyanın istilik effekti aşağıdakı kimi müəyyənləşir: *kimyəvi reaksiyanın istilik effekti* (verilmiş şəraitdə) *kimyəvi tənlikdəki stexiometrik əmsallar qədər mol miqdarda maddələr reaksiyaya girdikdə müşahidə olunan istilik effektinə deyilir.*

Kimyəvi termodinamikanın reaksiyaların istilik effektini öyrənən bölməsi *termokimya* adlanır. Termokimya həmçinin həllolma, buxarlanma, sublimasiya, kristallaşma və s. proseslərin də istilik effektlərini öyrənir.

Bildiyimiz kimi, iki halda - sabit həcmdə və ya sabit təzyiqdə istilik hal funksiyası olur:

$$Q_V = \Delta U ; \quad Q_P = \Delta H \quad (2.1)$$

Reaksiyalar zamanı müşahidə olunan istiliyin reaksiyanın istilik effekti olması üçün aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir: a) reaksiya axıradək getməlidir; b) reaksiya  $V=\text{const}$  və ya  $P=\text{const}$

şəraitində aparılmalıdır; c) sistemdə genişlənmə işindən başqa işlər görülməməlidir; d) başlanğıc maddələrin və məhsulların temperaturuları eyni olmalıdır.

Termokimyada sistemdən istilik ayrıldıqda istiliyin işarəsi müsbət “+”, sistem istilik udduqda işarəsi mənfi “-” qəbul olunmuşdur. Başqa sözlə, *termokimyada istilik üçün qəbul edilmiş işarələr termodinamikada istifadə olunan işarələrin əksinədir*. Ona görə də termokimyəvi istiliyi termodinamik istilikdən ( $Q$ ) fərqləndirmək üçün termokimyəvi istilik  $\bar{Q}$  kimi göstərilir. Bu istiliklərin işarələri əksinə olduğundan  $\bar{Q} = -Q$ .

Kimyəvi reaksiyaların sabit təzyiq və sabit həcmdəki istilik effektlərini müqayisə edək. (1.1) və (2.1) tənliklərinə görə

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

olduğundan

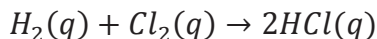
$$Q_P = Q_V + \Delta(pV) \quad (2.2)$$

olur. Başlanğıc maddə və məhsulların temperaturu eyni olduğundan  $pV=nRT$  ideal qaz qanununa görə

$\Delta(pV) = (\Delta n)RT$  (kondensləşmiş fazaların həcminə nəzərə almamaq olar) və

$$Q_P = Q_V + (\Delta n)RT \quad (2.3)$$

olur. Burada  $\Delta n$  –reaksiya zamanı qaz mollarının sayının dəyişməsidir. Məs.,



reaksiyası üçün  $\Delta n=0$  olduğundan  $Q_P = Q_V$ , yəni sabit təzyiqdəki istilik effekti sabit həcmdəki istilik effektinə bərabərdir.

Qaz fazasında mol sayının azalması ilə gedən reaksiyalarda (məs.,  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  reaksiyası üçün  $\Delta n = -2$  və  $Q_P = Q_V - 2RT$ ) sabit həcmdəki istilik effekti sabit təzyiqdəki istilik effektindən böyük olur. Qaz fazasında mol sayının artması ilə gedən reaksiyalarda (məs.,  $2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$  reaksiyası



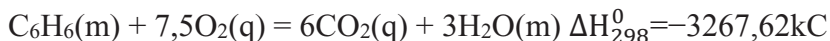
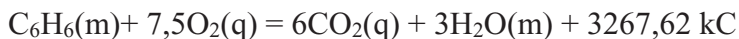
üçün  $\Delta n = +1$  və  $Q_p = Q_V + RT$ ) sabit təzyiqdəki istilik effekti sabit həcmdəki istilik effektindən böyük olur.

Reaksiyanın istilik effektinin göstərilməsi ilə yazılan tənliklər *termokimyəvi tənliklər* adlanır. Onların yazılışının 2 sistemi mövcuddur— *termokimyəvi və termodinamik*.

*Termokimyəvi yazılış sistemində* reaksiyanın istilik effekti birbaşa reaksiya tənliyində yazılır. Əgər istilik ayrılırsa, işarəsi müsbət, udulursa mənfi olur. *Termodinamik yazılış üsulunda* reaksiya tənliyinin yanında reaksiya nəticəsində entalpiya dəyişikliyi göstərilir.

*Reaksiyanın istilik effekti* reaksiyada iştirak edən *maddələrin təbiətindən*, onların *fiziki halından* asılı olduğuna görə termokimyəvi tənliklərdə maddələrin aqrekat halları göstərilir (*qaz-q, maye-m, bərk-b, kristal -kr, amorf bərk - am, məhlul - məh, suda məhlul -aq, suda sonsuz durulaşdırılmış məhlul - aq.∞*). Müxtəlif reaksiyaların istilik effektini müqayisə etmək üçün onların istilik effektlərini standart şəraitə aid edirlər ( $T=298,15K$  ( $t=25^{\circ}C$ ),  $P=1atm$  standart şəraitdir).

Benzolun yanma reaksiyasının istilik effektinin göstərilməsi aşağıda termokimyəvi və termodinamik yazılış üsulları ilə verilmişdir:

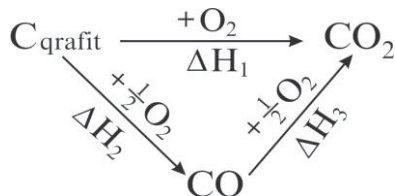


$\Delta H_{298}^{\circ}$  prosesin standart şəraitdə baş verdiyini göstərir. Termodinamik yazılış üsulunda, həmçinin prosesin baş vermə şəraiti götürüldüyündən kimyəvi reaksiyaların istilik effektini bu üsulla göstərmək məsləhətdir..

*Reaksiyanın istilik effekti* izoxor -izotermik və ya izobar -izotermik şəraitdə müəyyən edildiyindən *hal funksiyası olur*. Yəni, onun qiyməti prosesin gətirdiyi yoldan asılı olmayıb, sistemin ilkin

və son halından asılı olur. Bu, termodinamikanın I qanunu müəyyən edilməmişdən Hess qanunu şəklində məlum idi. Hess qanununun riyazi isbatını termodinamikanın I qanunu verir. Hess qanununda deyilir: **Reaksiyanın istilik effekti reaksiyanın yolundan və getdiyi mərhələlərin sayından asılı olmayıb, yalnız başlanğıc maddə və məhsulların təbiətindən, onların fiziki halından asılıdır.** Aydındır ki, Hess qanunu izoxor –izotermik və ya izobar-izotermik şəraitdə ödənilir.

Hess qanununu aşağıdakı termodinamik tsikl üzrə izah edək (şəkil 2.1). İzobar-izotermik şəraitdə bir mol qrafit karbon dioksiddə 2 yolla oksidləşir. Birinci halda qrafit 1 mol oksigenlə oksidləşərək karbon dioksidə çevrilir (istilik effekti  $\Delta H_1$ ). İkinci halda oksidləşmə mərhələli gedir. Qrafit əvvəlcə karbon monoksidə (istilik effekti  $\Delta H_2$ ), sonra isə karbon monooksid karbon dioksidə oksidləşir (istilik effekti  $\Delta H_3$ ). Entalpiya hal funksiyası olduğundan birinci yolda entalpiya dəyişikliyi ( $\Delta H_1$ ), ikinci yoldakı entalpiya dəyişikliyinə ( $\Delta H_2 + \Delta H_3$ ) bərabər olmalıdır:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ . Başqa sözlə, reaksiyanın istilik effekti onun getdiyi yoldan asılı olmur.



**Şəkil 2.1.** Hess qanununun izahı üçün termodinamik sxem.

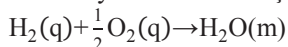
Istilik effekləri eyni şərait üçün verildikdə termokimyəvi tənlikləri cəbri tənliklər kimi toplamaq, bir-birindən çıxmaq, tənliyin bir həddini bərabərliyin bir tərəfindən digər tərəfinə keçirmək, tənliyin bütün hədlərini eyni sabit əmsala vurmaq və s.

olar. Termokimyəvi tənliklərin bu xassələri Hess qanunundan alınır.

\*Termodinamik tsikl sistem ilkin halından çıxaraq yenidən ilkin hala qayıtdıqda məruz qaldığı proseslərin məcmusudur. Ölçülməyən termodinamik hal funksiyalarına aşkar formada baxmamaq üçün termodinamikaya daxil edilmişdir. Bu və ya digər kəmiyyətlərin tsikl üzrə balansının hesablanması ölçüləbilən kəmiyyətlər arasında münasibətləri müəyyən etməyə imkan verir. Faktiki olaraq termodinamik tsikllər müxtəlif termodinamik funksiyaların mövcudluğu teoremindən istifadənin sadə formasıdır.

\* *Məsələ.* Sabit həcm və 298 K temperaturda suyun əmələgəlmə istiliyinin -282,1 kC/mol olduğunu bilərək sabit təzyiq və 298 K temperaturda maye suyun əmələgəlmə istiliyini hesablayın.

*Həlli:* Əmələgəlmə istiliyi bir mola aid olduğuna görə bəsit maddələrdən suyun əmələgəlməsi reaksiyasının tənliyini bir mol su üçün yazaq.



Bildiyimiz kimi,

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

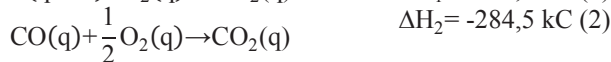
$\Delta n$  reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayının dəyişməsidir.

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

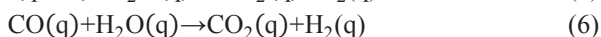
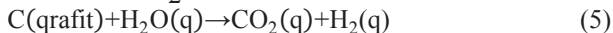
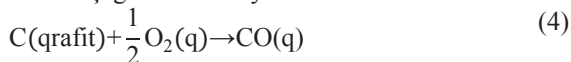
Onda

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

\**Məsələ.* 0°C və sabit 1 atm təzyiqdə reaksiyaların istilik effektləri belədir:



Bu şəraitdə aşağıdakı reaksiyaların istilik effektlərini hesablayın.



*Həlli:* (3)-(6) reaksiyalarının istilik effektlərinin qiymətini hesablamaq üçün həmin reaksiya tənliklərini (1)-(3) reaksiya tənlikləri ilə ifadə etmək lazımdır. Asanlıqla göstərmək olar ki,

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

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

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

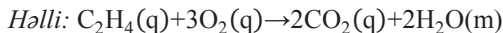
Ona görə də

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

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

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

\*Məsəl.  $C_2H_4(g)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $H_2O(l)$  maddələrinin standart əmələgəlmə entalpiyaları uyğun olaraq 52,3, -393,5 və -285,8 kC/mol-dur. Standart şəraitdə a)  $P = \text{const}$  b)  $V = \text{const}$  olduqda etilenin yanma reaksiyasının istilik effektini hesablayın.



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

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

$$b) \Delta U = \Delta H - \Delta nRT \text{ olduğundan } Q_V = Q_P - \Delta nRT$$

Reaksiya tənliyinə görə  $\Delta n = 2 - 4 = -2$ . Onda

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

## 2.2. Hess qanunundan çıxan nəticələr. Reaksiyanın istilik effektinin hesablanması

Reaksiyaların istilik effektlərinin hesablanmasında Hess qanunundan alınan nəticələrdən geniş istifadə olunur. Bunlara keçməzdən əvvəl *əmələgəlmə* və *yanma istilikləri (entalpiyaları)* anlayışı ilə tanış olaq.

Verilmiş şəraitdə bəsit maddələrdən bir mol mürəkkəb maddə əmələ gələrkən müşahidə olunan entalpiya dəyişikliyinə həmin mürəkkəb maddənin *əmələgəlmə entalpiyası* deyilir və  $\Delta_f H$  ilə işarə edilir (latınca formamentum – əmələgəlmə deməkdir). Bu halda *bəsit maddələrin əmələ gəlmə entalpiyaları 0 (sıfır) qəbul edilir*.

Əgər hər hansı element bir neçə bəsit maddə əmələ gətirirsə, adətən standart şəraitdə daha termodinamik davamlı bəsit maddənin əmələ gəlmə entalpiyası sıfır qəbul edilir. Məs.,  $O_2(g)$ ,  $C(\text{qrafit})$ ,  $S(\text{rombik})$  və s. Ancaq istisnalar vardır. Məs.,  $P(\text{qara})$ ,  $Sn(\text{boz})$  və s.

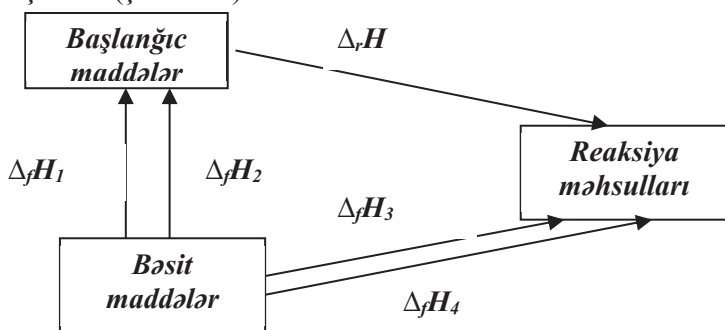
Aydındır ki, elementin əmələ gətirdiyi *digər bəsit maddələrin əmələ gəlmə entalpiyaları sıfırdan fərqlidir*.

Bir mol maddə oksigendə yanarkən müşahidə olunan entalpiya dəyişikliyi *yanma entalpiyası* adlanır.  $\Delta_c H$  ilə işarə olunur (latınca combustum – yanma deməkdir). *Yanmayan maddələrin*, o cümlədən *baş oksidlərin yanma entalpiyası sıfıra bərabərdir*.

Əksər maddələrin əmələgəlmə və yanma entalpiyalarının standart qiymətləri məlumat kitablarında verilmişdir. Hess qanunundan çıxan nəticələrə əsaslanaraq maddələrin standart əmələgəlmə ( $\Delta_f H^0$ ) və yanma entalpiyalarından ( $\Delta_c H^0$ ) istifadə etməklə təcrübə aparmadan reaksiyaların standart entalpiyalarını ( $\Delta_r H^0$ ) hesablamaq olar.

Hess qanunundan çıxan bəzi nəticələrə baxaq.

**Birinci nəticə.** Bu nəticəni müəyyən etmək üçün qəbul edək ki, verilmiş bəsit maddələrdən reaksiya məhsullarının alınması 2 yolla baş verir (şəkil 2.2).



**Şəkil 2.2.** Əmələgəlmə istiliyinə görə reaksiyanın istilik effektinin hesablanması sxemi

Birinci yolda, əvvəlcə, bəsit maddələr başlanğıc maddələrə çevrilir, sonra isə başlanğıc maddələr reaksiya məhsullarına çevrilir. Burada  $\Delta_f H_1$  və  $\Delta_f H_2$  uyğun olaraq birinci və ikinci

başlanğıc maddənin əmələgəlmə entalpiyaları (istilikləri);  $\Delta_r H$  isə reaksiyanın entalpiyasıdır (istilik effektidir).

İkinci yolda bəsit maddələr bilavasitə reaksiya məhsullarına çevrilir. Burada  $\Delta_f H_3$  və  $\Delta_f H_4$  uyğun olaraq birinci və ikinci reaksiya məhsulunun əmələgəlmə entalpiyalarıdır. Şəkil 2.2-dən göründüyü kimi, hər iki yolda sistemin başlanğıc və son halları eynidir. Ona görə də Hess qanununa əsasən aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$\Delta H_r + \Delta_f H_1 + \Delta_f H_2 = \Delta_f H_3 + \Delta_f H_4$$

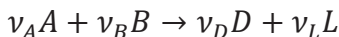
və ya

$$\Delta H_r = (\Delta_f H_3 + \Delta_f H_4) - (\Delta_f H_1 + \Delta_f H_2)$$

Bu tənlik bizə birinci nəticəni verir. Tənliyi ümumi halda aşağıdakı kimi yazıla bilər

$$\Delta_r H = \sum(\Delta_f H_i)_{reak.məhs} - \sum(\Delta_f H_i)_{baş.mad} \quad (2.4)$$

Bu tənlik kimyəvi reaksiyada stexiometrik əmsallar vahidə bərabər olduqda doğrudur. Əgər kimyəvi reaksiya



tənliyi üzrə gedərsə, yəni stexiometrik əmsallar vahiddən fərqli olarsa, onda reaksiyanın istilik effekti üçün yazıla bilər

$$\Delta_r H = \nu_D \Delta_f H(D) + \nu_L \Delta_f H(L) - (\nu_A \Delta_f H(A) + \nu_B \Delta_f H(B))$$

və ya

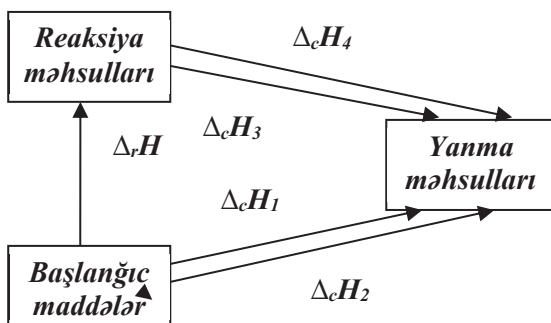
$$\Delta H_r = \sum(\nu_i \Delta_f H_i)_{reak.məhs} - \sum(\nu_i \Delta_f H_i)_{baş.mad} \quad (2.5)$$

Beləliklə, Hess qanunundan çıxan *birinci nəticəni* belə ifadə etmək olar: *kimyəvi reaksiyanın istilik effekti stexiometrik əmsallar nəzərə alınmaqla reaksiya məhsullarının əmələgəlmə istilikləri cəmi ilə başlanğıc maddələrin əmələgəlmə istilikləri cəminin fərqinə bərabərdir.*

*İkinci nəticəni* çıxarmaq üçün aşağıdakı şəkil 2.3-ə baxaq. Başlanğıc maddələri yanma məhsullarına iki yolla çevirmək olar:

birinci halda başlanğıc maddələr oksigendə yanaraq bilavasitə yanma məhsullarına çevrilir. Burada  $\Delta_c H_1$  və  $\Delta_c H_2$  – uyğun olaraq birinci və ikinci başlanğıc maddənin yanma istilikləridir.

İkinci yolda, əvvəlcə, başlanğıc maddələr reaksiya məhsullarına çevrilir. Bu zaman reaksiyanın  $\Delta_r H$  istilik effekti müşahidə olunur. Sonra isə reaksiya məhsulları yanma məhsullarına çevrilir. Burada  $\Delta_c H_3$  və  $\Delta_c H_4$  reaksiya məhsullarının yanma istilikləridir. Şəkildən göründüyü kimi, hər iki yolda sistemin başlanğıc və son halları eynidir. Ona görə də Hess qanununa əsasən aşağıdakı tənlikləri yazmaq olar



Şəkil 2.3. Yanma istiliyinə görə reaksiyanın istilik effektinin hesablanması sxemi

$$\Delta_r H + \Delta_c H_3 + \Delta_c H_4 = \Delta_c H_1 + \Delta_c H_2$$

və ya

$$\Delta_r H = (\Delta_c H_1 + \Delta_c H_2) - (\Delta_c H_3 + \Delta_c H_4)$$

Ümumi halda yazıla bilər

$$\Delta_r H = \sum(\Delta_c H_i)_{baş.mad} - \sum(\Delta_c H_i)_{reak.məhs} \quad (2.6)$$

Bu tənlik kimyəvi reaksiyada stexiometrik əmsallar vahidə bərabər olduqda doğrudur. Reaksiya tənliyində stexiometrik əmsallar vahiddən fərqli olarsa

$$\Delta_r H = \sum (v_i \Delta_c H_i)_{baş.mad} - \sum (v_i \Delta_c H_i)_{reak.məhs} \quad (2.7)$$

Beləliklə, Hess qanunundan çıxan *ikinci nəticəni* belə ifadə etmək olar: *kimyəvi reaksiyanın istilik effekti stexiometrik əmsallar nəzərə alınmaqla başlanğıc maddələrin yanma istilikləri cəmi ilə reaksiya məhsullarının yanma istilikləri cəminin fərqi bərabərdir.*

Qeyd edək ki, bu üsulla reaksiyaların istilik effektlərini hesabladıqda təqribilik bir qədər böyük olur. Bunun səbəbi odur ki, yanma istiliklərinin qiymətləri və onların xətalalarının mütləq qiymətləri böyük olur. Ona görə də istilik effektinin qiyməti kiçik olan reaksiya üçün xətanın nisbi qiyməti böyük olur.

***Üçüncü nəticə: Düz reaksiyanın istilik effekti əks işarə ilə götürülmüş əks reaksiyanın istilik effektinə bərabərdir***

$$\Delta_r H(\text{düz}) = -\Delta_r H(\text{əks})$$

Bu, onunla izah edilir ki, reaksiyaların istilik effektləri (izobar-izotermik və ya izoxor - izotermik şəraitdə müəyyən edildikləri üçün) hal funksiyasıdır. Ona görə də **1** halından **2** halına keçid zamanı onların qiymətlərinin dəyişməsi **2** halından **1** halına keçid zamanı onların dəyişməsinə ədədi qiymətcə bərabər olub, işarəcə əks olur.

***Dördüncü nəticə: Əgər sistem iki müxtəlif başlanğıc haldan eyni son hala keçərsə, onda bu zaman müşahidə olunan istilik effektlərinin fərqi sistemin bir başlanğıc haldan digər başlanğıc hala keçdiyi zaman müşahidə olunan istilik effektinə bərabərdir.***

***Beşinci nəticə: Əgər sistem eyni başlanğıc haldan iki müxtəlif son hala keçərsə, onda bu zaman müşahidə olunan istilik effektlərinin fərqi, sistemin bir son haldan digər son hala keçməsi zamanı müşahidə olunan istilik effektinə bərabərdir.***

Dörd və beşinci nəticələri sadə termodinamik tsikllərin köməyi ilə asanlıqla sübut etmək olar.



Qeyd edək ki, Hess qanunundan çıxan nəticələrdən praktikada istilik effektləri bilavasitə təyin oluna bilməyən proseslərin istilik effektlərinin hesablanması geniş istifadə edilir.

\*Reaksiya zamanı müşahidə olunan entalpiya dəyişikliyinə reaksiyanın entalpiyası da deyirlər. Termodinamik baxımdan sabit təzyiqdə reaksiyanın istilik effekti reaksiyanın entalpiyasına bərabər olduğundan bu anlayışlar ekvivalentdirlər.

\*Əgər standart termodinamik kəmiyyətlər cədvəlində maddənin əmələgəlmə və ya yanma istiliyinin qiyməti verilməyibsə, onda bu kəmiyyətlərin təqribiliyi böyük olan qiymətlərini müxtəlif yaxınlaşma üsullarının (rabitə enerjiləri üsulu; oxşar kimyəvi maddələr üçün müqayisəli hesablama üsulu və s.) köməyi ilə hesablamaq olar.

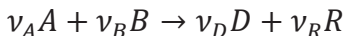
\*Sadə molekulyar maddələrin iştirak etdiyi kimyəvi reaksiyaların entalpiyalarını rabitə enerjilərinə görə hesablamaq olar. Reaksiyanın entalpiyası qırılan rabitələrin enerjiləri cəmi ilə yaranan rabitələrin enerjiləri cəminin fərqinə bərabərdir. Belə hesablamalarda alınan qiymət adətən çox təqribi olur və reaksiyada iştirak edən molekullar mürəkkəbləşdikcə xəta daha da böyük olur.

\*Bir çox hallarda maddələrin əmələgəlmə entalpiyalarını birbaşa təcrübi təyin etmək mümkün olmur. Bu halda əmələgəlmə entalpiyalarını həllolma entalpiyalarına əsasən təcrübi müəyyən etmək olar. Məs.,  $A_m B_n$  tərkibli maddənin əmələgəlmə entalpiyasını müəyyənəşdirmək üçün əvvəlcə bir mol  $A_m B_n$  maddəsi uyğun həlledicidə (məs., maye qalayda) həll edilərək həllolma entalpiyası ( $\Delta H_1$ ) tapılır. Sonra  $m$  mol A və  $n$  mol B maddələri həmin həlledicidə həll edilərək həllolma entalpiyası ( $\Delta H_2$ ) tapılır. Təcrübələr elə aparılır ki, hər iki təcrübə nəticəsində alınan məhlulların halı eyni olsun. Birləşmənin əmələgəlmə entalpiyası  $\Delta_f H(A_m B_n) = \Delta H_2 - \Delta H_1$  tənliyi üzrə müəyyənəşir.

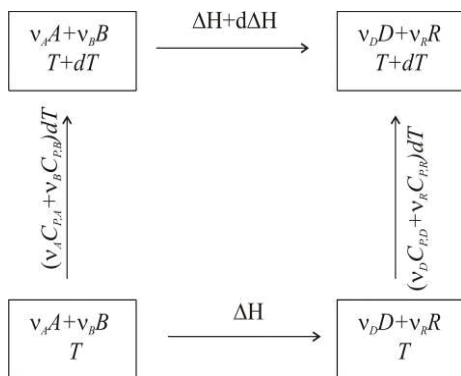
### 2.3. Kimyəvi reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı. Kirxhof tənliyi

Bir çox hallarda reaksiyanın istilik effektinin qiymətini müxtəlif temperaturalarda hesablamaq lazım gəlir. Bu hallarda Kirxhof tənliklərindən istifadə olunur. Bu tənliklərin çıxarılışını aparmaq üçün aşağıdakı sxemə (şəkil 2.4) baxaq.

Sistemdə sabit təzyiqdə



reaksiyasının baş verdiyini qəbul edək. Burada,  $A$  və  $B$ – başlanğıc maddələr;  $D$  və  $R$ – reaksiya məhsulları;  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_D$  və  $\nu_R$  – isə uyğun olaraq reaksiya tənliyindəki  $A$ ,  $B$ ,  $D$  və  $R$  maddələrinin stexiometrik əmsallarıdır. Başlanğıc maddələr ( $A$  və  $B$ ) 2 yolla məhsullara ( $D$  və  $R$  maddələrinə) çevrilirlər.



**Şəkil 2.4.** Reaksiyanın istilik effektinin temperatur asılılığını hesablamaq üçün sxem

Birinci yolda, əvvəlcə,  $T$  temperaturunda başlanğıc maddələr ( $A$  və  $B$ ) reaksiya məhsullarına ( $D$  və  $R$ ) çevrilir. Bu zaman reaksiyanın müşahidə olunan *istilik effekti*  $\Delta H$  olur. Sonra reaksiya məhsulları  $T + dT$  temperaturna qədər qızdırılır. Bu zaman  $(\nu_D C_{P,D} + \nu_R C_{P,R})dT$  qədər istilik udulur. Burada  $C_{P,D}$  və  $C_{P,R}$  – uyğun olaraq  $D$  və  $R$  maddələrinin sabit təzyiqdəki molyar istilik tutumlarıdır.

İkinci yolda isə, əvvəlcə, başlanğıc maddələr  $T$  temperaturundan  $T + dT$  temperaturna qədər qızdırılır. Bu zaman sistemin udduğu istilik  $(\nu_A C_{P,A} + \nu_B C_{P,B})$  olur.

Burada  $C_{P,A}$  və  $C_{P,B}$  – uyğun olaraq  $A$  və  $B$  maddələrinin sabit təzyiqdəki molyar istilik tutumlarıdır. Sonra isə  $T + dT$  temperaturunda başlanğıc maddələr reaksiya məhsullarına çevrilir. Bu zaman reaksiyanın müşahidə olunan **istilik effekti**  $\Delta H + d\Delta H$  olur.

Hər iki yolda sistemin başlanğıc və son halları eyni olduğundan Hess qanununa əsasən hər iki yoldakı istilik effektlərinin cəmi bir-birinə bərabər olmalıdır, yəni:

$$\begin{aligned}\Delta H + (v_D C_{P,D} + v_R C_{P,R})dT &= \\ &= \Delta H + d\Delta H + (v_A C_{P,A} + v_B C_{P,B})dT\end{aligned}$$

Buradan alırıq:

$$d\Delta H = [(v_D C_{P,D} + v_R C_{P,R}) - (v_A C_{P,A} + v_B C_{P,B})]dT$$

Sonuncu ifadənin hər tərəfini  $dT$ -yə bölək, onda alırıq:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = (v_D C_{P,D} + v_R C_{P,R}) - (v_A C_{P,A} + v_B C_{P,B}) \quad (2.8)$$

$\frac{d\Delta H}{dT}$  kəmiyyəti **reaksiyanın istilik effektinin temperatur əmsalı** adlanır.

Başlanğıc maddələrin istilik tutumlarının cəmini

$$v_A C_{P,A} + v_B C_{P,B} = \sum (v_i C_{P,i})_{baş.mad} \quad (2.9)$$

reaksiya məhsullarının istilik tutumlarının cəmini isə

$$v_D C_{P,D} + v_R C_{P,R} = \sum (v_i C_{P,i})_{reak.məhs} \quad (2.10)$$

ilə işarə etsək, onda (2.8) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum (v_i C_{P,i})_{reak.məhs} - \sum (v_i C_{P,i})_{baş.mad} = \Delta C_P \quad (2.11)$$

(2.11) **Kirxhof tənliyinin diferensial formasıdır**. Kirxhof tənliyindən görüldüyü kimi, **reaksiyanın istilik effektinin temperatur əmsalı reaksiya zamanı sistemin istilik tutumunun dəyişməsinə** ( $\Delta C_P$ ) **bərabərdir**.

(2.11) tənliyindən görünür ki, əgər  $\Delta c_p > 0$  olarsa, onda  $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ ; əgər  $\Delta c_p < 0$  olarsa, onda  $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$  olacaq.

Əgər reaksiya sabit həcmdə aparılırsa, onda reaksiyanın istilik effektinin temperatur asılılığı üçün (2.11) ifadəsinə analogi olan aşağıdakı ifadəni alırıq

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \sum (v_i C_{V,i})_{reak.məh.} - \sum (v_i C_{V,i})_{baş.mad.} = \Delta C_V \quad (2.12)$$

(2.12) ifadəsi də **Kirxhof tənliyinin diferensial formasıdır**. Bu ifadədən görünür ki, sabit həcmdə gedən proseslərdə reaksiyanın istilik effektinin temperatur asılılığını müəyyən etmək üçün reaksiyada iştirak edən maddələrin sabit həcmdəki molyar istilik tutumlarından istifadə etmək lazımdır.

Kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti sabit təzyiqdə getdiyindən istilik effektinin temperaturdan asılılığını tədqiq etdikdə (2.11) tənliyindən daha geniş istifadə olunur. Bu tənliyi araşdıraraq.

**Ən sadə hal** baxılan temperatur intervalında istilik tutumları fərqlərinin sabit və mütləq qiymətə çox kiçik olduğu haldır, yəni

$$\Delta C_P = \sum (v_i C_{P,i})_{reak.məh.} - \sum (v_i C_{P,i})_{baş.mad.} \approx 0$$

Bu halda

$$\frac{d\Delta H}{dT} = 0; \quad \Delta H = const$$

Başqa sözlə, bu halda **reaksiyanın istilik effekti temperaturdan asılı olaraq dəyişmir sabit qalır**.

**İstilik tutumlarının dəyişməsi  $\Delta C_P \neq 0$  olduqda** istilik effektinin temperaturdan asılılığını tapmaq üçün (2.11) tənliyini inteqrallamaq lazımdır. Bunun üçün (2.11) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq

$$d\Delta H = \Delta C_P dT \quad (2.13)$$

İnteqrallamanı  $T_2 - T_1$  temperatur intervalında aparsaq, alırıq

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (2.14)$$

Əgər baxılan temperatur intervalında sistemin başlanğıc və son hallarındakı *istilik tutumları fərqi sabit olarsa* ( $\Delta c_p = \text{const}$ ), onda alarıq

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P(T_2 - T_1) \quad (2.15)$$

Bu tənlik Kirxhof tənliyinin *integral formalarından biridir*. (2.15) tənliyindən görüldüyü kimi, reaksiyanın istilik effektinin  $T_2$  temperaturundakı qiymətini ( $\Delta H_{T_2}$ ) hesablamaq üçün reaksiyanın  $T_1$  temperaturundakı istilik effektinin ( $\Delta H_{T_1}$ ) qiyməti və reaksiyada iştirak edən maddələrin  $T_2 - T_1$  temperatur intervalında istilik tutumlarının qiymətləri fərqi məlum olmalıdır.

**(2.15) tənliyi** təqribi xarakter daşıyır və *temperatur intervalı kiçik olduqda istifadə olunur*. İstilik effektinin temperaturdan dəqiq asılılığını tapmaq üçün reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin istilik tutumlarının temperatur asılılığını bilmək lazımdır. Qeyd etdiyimiz kimi, istilik tutumunun temperaturdan asılılığı çox mürəkkəb olub müxtəlif temperatur intervallarında müxtəlif tənliklərlə ifadə olunur. Məlumdur ki, otaq temperaturundan yüksək temperaturlarda istilik tutumunun temperatur asılılığı aşağıdakı empirik tənliklə ifadə olunur:

$$C_P = a + bT + dT^2 \quad (2.16)$$

burada  $a, b, d$  – sabit empirik kəmiyyətlər olub, müxtəlif maddələr üçün müxtəlif qiymətlər alır. (2.16) tənliyini reaksiyada iştirak edən bütün maddələr üçün yazaq

$$\begin{aligned} C_{P,A} &= a_A + b_A T + d_A T^2 \\ C_{P,B} &= a_B + b_B T + d_B T^2 \\ C_{P,D} &= a_D + b_D T + d_D T^2 \\ C_{P,R} &= a_R + b_R T + d_R T^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

(2.17) tənliyindən istifadə edərək (2.14) ifadəsini aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} [(v_D a_D + v_D b_D T + v_D d_D T^2 + v_R a_R + v_R b_R T + v_R d_R T^2) - (v_A a_A + v_A b_A T + v_A d_A T^2 + v_B a_B + v_B b_B T + v_B d_B T^2)] dT \quad (2.18)$$

Aşağıdakı işarələmələri qəbul edək

$$\begin{aligned} \Delta a &= (v_D a_D + v_R a_R) - (v_A a_A + v_B a_B) \\ \Delta b &= (v_D b_D + v_R b_R) - (v_A b_A + v_B b_B) \\ \Delta d &= (v_D d_D + v_R d_R) - (v_A d_A + v_B d_B) \end{aligned} \quad (2.19)$$

(2.19) ifadələrini (2.18) tənliyində nəzərə alsaq, alırıq

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2) dT \quad (2.20)$$

(2.20) tənliyindən görünür ki, verilmiş temperaturda reaksiyanın istilik effektini hesablamaq üçün, *əvvəla*, reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin istilik tutumlarının temperatur asılılığı, *ikincisi* isə reaksiyanın müəyyən bir temperaturda istilik effekti məlum olmalıdır. Əgər bu kəmiyyətlər məlum olarsa, onda (2.20) tənliyindən verilmiş temperaturda reaksiyanın istilik effektinin ( $\Delta_r H$ ) qiyməti hesablanıla bilər. Adətən, kimyəvi reaksiyaların istilik effektləri məlumat kitablarında verilənlərə əsasən 298K temperatur üçün hesablanılır. Ona görə də inteqrallama adətən 298÷TK temperatur intervalında aparılır. Bu halda verilmiş T temperaturunda reaksiyanın istilik effekti ( $\Delta H_T$ ) üçün alırıq:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - 298^3) \quad (2.21)$$

Beləliklə, termodinamikanın birinci qanunu proseslərin istilik effektlərinin temperaturdan asılılığını müəyyən edib verilmiş temperaturda prosesin istilik effektini hesablamağa imkan verir.

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

*Həlli:* (2.14) tənliyinə görə

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

$$\Delta H_{323} = 37400 + \int_{T_1}^{T_2} (43,9 - 81,6) dT = 37400 - 942,5 = 36458 \text{ C} = 34,46 \text{ kC}$$

\* *Məsələ.*  $\text{CH}_4(\text{q}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{q}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{q}) + 4\text{H}_2(\text{q})$  reaksiyanın standart şəraitdə istilik effektinin 165,0 kC və maddələrin molyar istilik tutumlarının

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

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

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

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

olduğunu bilərək bu reaksiyanın 773 K temperaturda istilik effektini hesablayın.

*Həlli:*

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

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 4C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,81 - 59,8 \cdot 10^{-3}T + 1,12 \cdot 10^{-6}T^2 - 7,18 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$\Delta H_{773} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{773} (75,81 - 59,8 \cdot 10^{-3}T + 1,12 \cdot 10^{-6}T^2 - 7,18 \cdot 10^{-5}T^2) dT =$$

$$= 165 \cdot 10^3 + 75,81(773 - 298) - \frac{1}{2} \cdot 59,8 \cdot 10^{-3}(773^2 - 298^2) +$$

$$+ \frac{1}{3} \cdot 1,12 \cdot 10^{-6} \cdot (773^3 - 298^3) + 7,18 \cdot 10^{-5} \left( \frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= 165 \cdot 10^3 + 36 \cdot 10^3 - 15,21 \cdot 10^3 + 163 - 1,48 \cdot 10^3 =$$

$$= 184,5 \cdot 10^3 \text{ C} = 184,5 \text{ kC}$$

### III FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN II VƏ III QANUNLARI

#### 3.1 Özbaşına gedən proseslər. Termodinamikanın II qanunu

Termodinamikanın I qanunu enerjinin saxlanması və bir növdən digər növə ekvivalent miqdarda keçməsi qanunudur. Bu qanun prosesin istiqamətini müəyyən etmir. Verilmiş şəraitdə prosesin istiqamətini termodinamikanın II qanunu müəyyən edir. Əvvəlcə özbaşına gedən və getməyən proseslərlə tanış olaq. Gündəlik həyatda müşahidə edirik ki, bəzi proseslər (məs: suyun yuxarıdan aşağıya axması, qazın vakuuma genişlənməsi) kənar təsir olmadan baş verir. Belə proseslərə *özbaşına gedən proseslər* deyilir. Bunların əksi olan proseslər özbaşına, kənar təsirsiz baş vermir. Özbaşına gedən proseslərə *müsbət proseslər*, getməyənlərə *mənfi proseslər* deyilir. Özbaşına baş verən proseslər nə qədər müxtəlif olsalar da onlar üçün ümumi olan xarakterik xüsusiyyətlər vardır:

1. Özbaşına gedən proseslərdə enerjinin bir hissəsi istiliyə çevrilir, bunun əksi olan proses baş vermir. Yəni, istilik mexaniki, elektrik və s. növ enerjilərə çevrilmir. Bu onunla müəyyənləşir ki, istilik molekulların xaotik hərəkətinin enerjisinin ötürülmə forması, mexaniki iş molekulların, elektrik işi isə elektronların nizamlı hərəkətinin enerjisinin ötürülmə formasıdır. Özbaşına nizamlı hərəkət nizamsız hərəkətə çevrilə bilər, nizamsız hərəkət nizamlı hərəkətə çevrilə bilməz.

2. Özbaşına gedən proseslərdən faktiki olaraq və ya prinsipcə faydalı iş almaq üçün istifadə etmək olar. Sistemdə özbaşına proses baş verdikcə sistemin faydalı iş görmək qabiliyyəti azalır, sistem tarazlığa çatdıqda faydalı iş görmək qabiliyyəti sıfır olur.



3. Özbaşına proseslər termodinamiki dönməyən proseslərdir. Özbaşına proses baş verdikdən sonra ətraf mühitdə dəyişiklik etmədən sistemi ilkin hala qaytarmaq mümkün deyil.

4. Özbaşına proses zamanı sistemin hər bir əvvəlki halı sonrakı halına nəzərən daha az ehtimallı olur. Sistemin ən ehtimallı halı onun son tarazlıq halı olur.

Göstərilən xüsusiyyətlərdən hər hansı birinin müşahidə olunması prosesin özbaşına baş verdiyini sübut edir. Prosesin özbaşına baş verməsi zamanı sistemin enerjisi azalır. Onun müxtəlif intensiv parametrlərinin qiyməti sistemin müxtəlif nöqtələrində bərabərləşir.

Özbaşına baş verən proseslər üçün prosesin istiqamətini müəyyən edən parametrlərin seçilməsi çətinlik törədir. Belə parametr kimi sistemin enerjisini götürmək olar. Lakin, bəzi hallarda özbaşına proses sistemin enerjisi dəyişmədən də baş verə bilər. Məs., iki müxtəlif qaz izolə olunmuş sistemdə bir-biri ilə qarışır. Bu zaman sistemin enerjisi dəyişmir. Belə proseslərin istiqaməti enerji uduşu ilə deyil, son halın termodinamik ehtimalının böyük olması ilə müəyyənləşir. Ona görə də izolə olunmuş sistemlərdə prosesin istiqamətini müəyyən etmək üçün halın ehtimallığını qiymətləndirməyə imkan verən parametrdən istifadə olunmalıdır. Bu parametr **entropiyadır**. *İzolə olunmuş sistemlərdə o proseslər özbaşına baş verir ki, onların nəticəsində sistemin entropiyası artsın*. Qapalı və açıq sistemlərdə həm enerji, həm də entropiya dəyişə bilər. Ona görə də onlarda baş verən prosesin istiqamətini başqa funksiyalar müəyyənləşdirir.

Termodinamikanın II qanunu da I qanun kimi postulat xarakteri daşıyır. II qanunu digər hər hansı bir ümumi qanunla isbat etmək mümkün deyil. Bu qanun belə isbat edilir ki, ondan çıxan nəticələr

özlərini praktikada doğruldurlar. II qanunu ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar: ***İstənilən proses toplusunun yeganə nəticəsi mənfə proses ola bilməz.***

Termodinamikanın II qanununa müxtəlif alimlər tərəfindən müxtəlif təriflər verilib (onlar bir-birinə ekvivalentdir):

***Yeganə nəticəsi istiliyin soyuq cisimdən isti cismə ötürülməsi olan proseslər toplusu mümkün deyil*** (Klazius postulatı).

Bu postulat istilik prosesinin istiqamətini müəyyən edir. Yəni, istilik özbaşına isti cisimdən soyuq cismə keçə bilər.

Tomson tərifinə görə: ***prosesin yeganə nəticəsi istiliyin işə çevrilməsi ola bilməz*** (Tomson postulatı). Yəni, ən soyuq cisim iş mənbəyi ola bilməz.

Ostvaldın tərifinə görə: ***II növ əbədi mühərrik, yəni, qızdırıcıdan aldığı istiliyin bir hissəsini soyuducuya vermədən işə çevirən mühərrik mümkün deyil.***

Qeyd edək ki, termodinamikanın II qanunu statistik xarakter daşıyır.

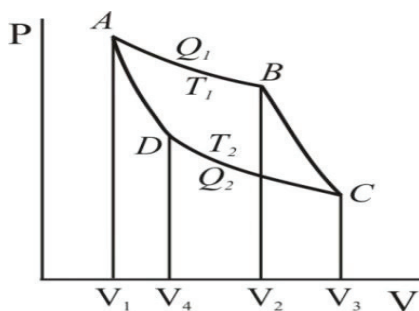
\*Bildiyimiz kimi, azsaylı molekulardan ibarət sistemlərdə iş və istilik arasındakı fərq itir. Eyni zamanda termodinamikanın II qanunu da ödənilmiş və prosesin istiqamətlərindən birinin mümkünsüzlüyü mühakiməsi əks istiqamətlərdə baş verən hər iki prosesin müəyyən ehtimalla mümkünlüyü ilə əvəz olunur.

### 3.2. Karno tsikli. Entropiya

İstilik mühərriklərinin faydalı iş əmsalını artırmağı öyrənərkən Sədi Karno müəyyən etmişdir ki, iki adiabat və iki izotermdən ibarət olan tsiklik prosesin ***faydalı iş əmsalı maksimum olur.*** Qızdırıcı və soyuducunun sabit temperaturunda işləyən belə tsikli ***ideal Karno tsikli*** adlanır.

Karno tsikli (şəkil 3.1) dörd mərhələdən ibarətdir:

**I mərhələdə** işçi cisim izotermik şəraitdə  $T_1$  temperaturunda qızdırıcıdan  $Q_1$  istiliyi alır və genişlənir. **II mərhələdə** işçi cisim adiabatik genişlənir. **III mərhələdə** işçi cisim sabit  $T_2$  temperaturunda izotermik sıxılır. Bu zaman soyuducuya  $Q_2$  istiliyi verilir. **IV mərhələdə** işçi cisim adiabatik sıxılaraq ilkin halına qaydır.



Şəkil 3.1. Karno tsikli

Qəbul edək ki, işçi cisim 1 mol ideal qazdır. Şəkildə sistemin ilkin halı  $(P, V, T)$  A nöqtəsi ilə xarakterizə olunur. AB xətti  $T_1$  temperaturu izoterm əyrisi, CD xətti  $T_2$  temperaturu izoterm əyrisidir. BC və DA əyrləri adiabatlardır.

**I mərhələdə** sistem  $Q_1$  istiliyi udur və

$$W_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.1)$$

iş görür. Görülən iş şəkildə  $V_1ABV_2$  fiqurunun sahəsinə bərabərdir.

**II mərhələdə** adiabatik genişlənmə işi ( $W_2$ ) qazın daxili enerjisinin azalması hesabına görülür və qazın temperaturu  $T_2$ -yə qədər azalır. Adiabatik genişlənmə işi aşağıdakı ifadəyə bərabər olur

$$W_2 = C_V(T_1 - T_2) \quad (3.2)$$

Görülən iş  $V_2BCV_3$  fiqurunun sahəsinə bərabərdir.

**III mərhələdə** sistem soyuducuya  $Q_2$  istiliyi verir,

$$W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2 \quad (3.3)$$

iş görür. Görülən iş  $V_4DCV_3$  fiqurunun sahəsinə bərabərdir.

**IV mərhələdə**  $Q=0$ . Bu mərhələdə adiabatik sıxılma baş verdiyindən qazın daxili enerjisi artacaq və bu artım qazın adiabatik sıxılma işinə ( $W_4$ ) bərabər olacaqdır

$$W_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2) \quad (3.4)$$

Görülən iş  $V_1ADV_4$  fiqurunun sahəsinə bərabərdir.

Tsikl zamanı qazın gördüyü iş dörd prosesin işlərinin cəminə bərabərdir

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (3.5)$$

Ona görə də qrafik olaraq ABCD fiqurunun sahəsinə ekvivalentdir. Dairəvi prosesdə daxili enerji dəyişmədiyindən, qazın aldığı istilik onun gördüyü işə ekvivalentdir, yəni,

$$W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = Q_1 - Q_2 \quad (3.6)$$

Nəzərə alsaq ki,  $W_2$  və  $W_4$  işləri mütləq qiymətə bərabər, işarəcə əksdir, onda (3.5) və (3.6) tənliklərindən alarıq

$$W = W_1 + W_3 = Q_1 - Q_2 \quad (3.7)$$

$W_1$  və  $W_3$  üçün (3.1) və (3.3) tənliklərini nəzərə alsaq

$$W = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_1 - Q_2 \quad (3.8)$$

Bu ifadədən görünür ki, Karno tsikli zamanı görülən iş ( $W$ ) tsikl zamanı sistemin udduğu istiliyə ( $Q_1 - Q_2$ ) bərabərdir.

BC və AD adiabatları üçün (şəkil 3.1) adiabat tənliyinə əsasən yazıla bilər:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Bu tənlikləri tərəf-tərəfə bölsək, alarıq  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

Bu tənliyi (3.8)-də nəzərə alaraq

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.9)$$

Bu tənliyin sol tərəfini  $Q_1$ , sağ tərəfini isə  $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$  kəmiyyətlərinə ((3.1) tənliyinə görə bu kəmiyyətlər bərabərdir) bölsək, alarıq

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.10)$$

(3.7) tənliyini nəzərə alsaq, sonuncu tənlikdən alarıq

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.11)$$

Bu tənlik qızdırıcı ilə soyuducunun temperaturlar fərqi  $T_1 - T_2$  olduqda istiliyin hansı hissəsinin işə çevrilməsini göstərir. Sistemin gördüyü işin onun qəbul etdiyi istiliyə nisbəti  **faydalı iş əmsali** (f.i.ə.) adlanır və  $\eta$  ilə işarə olunur. Karno tsikli üçün

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.12)$$

Klauzius göstərmişdir ki, *ideal qazlar üçün alınmış bu ifadə istənilən cisimlər üçün doğrudur*. Bəzən bunu **Karno-Klauzius teoremi** də adlandırırlar: **dönən işləyən istilik maşınının faydalı iş əmsali işçi cismin növündən asılı olmayıb, yalnız qızdırıcı və soyuducunun temperaturları ilə müəyyənləşir**.

(3.10) tənliyini

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.13)$$

şəklində yazmaq olar.  $\frac{Q}{T}$  - **gətirilmiş istilik** adlanır. Göründüyü kimi, dönən Karno tsiklində gətirilmiş istiliklərin cəmi sıfıra bərabər olur.

İstənilən tsiklik prosesi, o cümlədən Karno tsiklini sonsuz kiçik Karno tsikllərinin cəmi kimi təsvir etmək olar. Onda proses dönəndirsə, hər bir sonsuz kiçik tsikl üçün (3.13) tənliyinə analogi olaraq

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.14)$$

$\frac{\delta Q}{T}$  kəmiyyəti *elementar gətirilmiş istilik* adlanır. Onda ümumi tsiklik proses üçün  $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$

Tsiklik sonlu *dönən proses üçün* bu cəmi qapalı kontur üzrə inteqral şəklində yazıla bilər

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.15)$$

Əgər proses dönməyən baş verirsə (*istiliyin birbaşa qızdırıcıdan soyuducuya keçməsi (istilik itirilir) və ya sürtünmə (iş istiliyə çevrilir) nəticəsində*), faydalı iş əmsalı dönməyən prosesin faydalı iş əmsalından kiçik olacaq

$$\eta_{dönməyən} = \left( \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \right)_{dönməyən} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{dönən}$$

Ona görə də dönməyən proseslərdə gətirilmiş istiliklərin cəmi sıfırdan kiçik olur

$$\frac{Q_{1,dönməyən}}{T_1} - \frac{Q_{2,dönməyən}}{T_2} < 0$$

Prosesi sonsuz kiçik proseslərin cəmi kimi göstərsək, onda qapalı inteqral üzrə

$$\oint \frac{\delta Q_{dönməyən}}{T} < 0 \quad (3.16)$$

(3.15) və (3.16) ifadələrini ümumi şəkildə

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (3.17)$$

kimi yazmaq olar.

Burada bərabərlik işarəsi *dönən prosesə*, kiçikdir işarəsi *dönməyən prosesə* aiddir.

Dönən proses zamanı gətirilmiş istiliyə *entropiya* deyilir və *S* hərfi ilə işarə olunur. Onda

$$\left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{dönən} = dS \quad (3.18)$$

Sonuncu tənlik *dönən proseslər üçün termodinamikanın ikinci qanununun riyazi ifadəsidir*. Bu tənliyi (3.15)-də yazsaq görürük ki, *entropiya hal funksiyasıdır*. Çünki, qapalı kontur üzrə onun dəyişməsi sıfırdır. Entropiya hal funksiyası olduğundan sistemin 1 halından 2 halına keçməsi zamanı onun dəyişməsi yoldan asılı olmayıb

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S \quad (3.19)$$

olacaqdır.

(3.17) və (3.18) tənliklərindən alınır ki, *dönməyən proses zamanı entropiya dəyişikliyi gətirilmiş istilikdən böyük olur*

$$dS > \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{dönməyən}$$

Ona görə ümumi halda

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.20)$$

və ya

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3.21)$$

Sonuncu tənliklərdə bərabərlik işarəsi dönən prosesə, böyükdür işarəsi özbaşına baş verən dönməyən proseslərə aiddir.

Adiabatik sistemlərdə  $\delta Q = 0$  olduğundan (3.20) tənliyinə görə  $dS \geq 0$  olur. Yəni, *adiabatik sistemdə heç bir proses nəticəsində sistemin entropiyası azala bilməz*.

İzolə edilmiş sistemlər də ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmurlar və izolə edilmiş sistemlər üçün daxili enerji və həcm sabitdir. Onda izolə edilmiş sistemlərdə  $(dS)_{U,V} > 0$  olarsa, proses özbaşına baş verər;  $(dS)_{U,V} = 0$  olarsa, proses tarazlıqdadır.

Qeyd edək ki, entropiya ekstensiv kəmiyyətdir və additivlik qanununa tabe olur. Tarazlıqda olan sistemin entropiyası onun hissələrinin entropiyaları cəminə, sistemin entropiya dəyişikliyi

onun hissələrinin entropiya dəyişiklikləri cəminə bərabərdir. Mürəkkəb prosesdə entropiya dəyişikliyi mərhələlərin entropiya dəyişikləri cəminə bərabərdir ( $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots$ ). Entropiyanın vahidi istilik tutumunun vahidi ilə eynidir. Molyar entropiyanın vahidi  $\frac{C}{K \cdot mol}$  –dur.

Entropiya hissəciklərin hərəkətinin intensivliyini və sistemdə nizamsızlığı xarakterizə edir. Bu səbəbdən hissəciklərin hərəkətinin intensivliyini və onların fəzada yerləşməsinin xaotikliyi artıran istənilən proseslər entropiyanı artırır (temperaturun artması, qarışma, ərimə, buxarlanma, molekulun dissosiasiyası və s.). Ona görə də maddənin qaz halının entropiyası maye halının entropiyasından, o da bərk halının entropiyasından böyük olur. Məs., su üçün

$$\begin{aligned} S_{298}^0(\text{bərk}) &= 39,3 < S_{298}^0(\text{maye}) = 70,0 < S_{298}^0(\text{qaz}) \\ &= 188,7 \frac{kC}{K \cdot mol} \end{aligned}$$

\*Biz termodinamikanın ikinci qanununu Karno-Klauziusa görə əsaslandırdıq. Bu üsulun üstün cəhəti hal funksiyası olan entropiyanın mövcudluğunun böyük praktik əhəmiyyətə malik istilik maşını misalında əsaslandırılmasıdır ki, bu da eksperimental fizikanın ruhuna uyğundur. Ancaq nəzəri fizika baxımından Karno-Klauzius üsulu müəyyən iradlar doğurur. İkinci qanunu Karateodori daha ciddi əsaslandırılmışdır. Onun prinsipinə görə (əlçatmazlıq prinsipi): ***İstənilən termodinamik halın yaxınlığında çoxlu hallar mövcuddur ki, onlara adiabatik çatmaq mümkün deyil.***

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

*Həlli:* İdeal Karno maşını üçün

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

$$T_1 = 400K, T_2 = 300K, Q_1 - Q_2 = 200C$$

Onda  $\frac{200}{Q_1} = \frac{1}{4}$

Buradan  $Q_1 = 800C$



$Q_1 - Q_2 = 200$  C olduğundan soyuducuya verilən istilik miqdarının  $Q_2 = 600$  C olduğunu müəyyən edirik.

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

*Həlli:*

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

$$Q_1 - Q_2 = ?$$

(3.10) tənliyinə görə

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

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

### 3.3. Müxtəlif proseslərdə entropiya dəyişikliyinə hesablanması

Bildiyimiz kimi,

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

Bu ifadəyə görə dönmə proseslər zamanı entropiya dəyişikliyi gətirilmiş istiliyə bərabər olur, dönməyən proseslər zamanı isə entropiya dəyişikliyi gətirilmiş istilikdən böyük olur. Deməli, gətirilmiş istiliyin qiymətinə görə entropiya dəyişikliyinə dönmə proseslərdə hesablamaq olar, dönməyən proseslərdə olmaz. Bilirik ki, entropiya hal funksiyasıdır və 1 halından 2 halına keçid zamanı sistemin entropiyasının dəyişməsi prosesin baş vermə yolundan asılı deyil. Ona görə də real dönməyən proseslərdə entropiya dəyişikliyinə hesablamaq üçün həmin proses xəyalən dönmə baş verən bir neçə mərhələlərə bölünür. Həmin mərhələlərin entropiya dəyişiklikləri hesablanır. Mərhələlər üzrə entropiya dəyişiklikləri cəmlənərək dönməyən prosesdə entropiya dəyişikliyi tapılır.

Ümumi halda dönmə proseslər üçün

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (3.22)$$

Müxtəlif **dönən proseslərdə** entropiya dəyişikliyinə hesablanmasına baxaq.

**1. Adiabatik proseslər.** Adiabatik proseslər üçün

$\delta Q = 0$  olduğunu nəzərə alsaq (3.22) tənliyinə görə

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0 \quad \text{və ya} \quad S_1 = S_2$$

Başqa sözlə, **dönən adiabatik proseslər izoentrop proseslərdir.**

**2. İzotermik proseslər.** İzotermik proseslərə misal olaraq faza keçidlərini (polimorf çevrilmələri, sistemin aqrekat halının dəyişməsinə və s.) göstərə bilərik. Əgər faza keçidi dönən baş verirsə,  $T = \text{const}$  olduğundan, onda (3.22) tənliyinə görə

$$\Delta_{f.k} S = \frac{1}{T} \int \delta Q$$

Proses sabit təzyiqdə baş verdikdə  $\delta Q_p = dH$ , onda

$$\int \delta Q = \Delta_{f.k} H ; \quad \Delta_{f.k} S = \frac{\Delta_{f.k} H}{T_{f.k}} \quad (3.23)$$

Proses sabit həcmdə baş verdikdə  $\delta Q_V = dU$ , onda

$$\int \delta Q = \Delta_{f.k} U ; \quad \Delta_{f.k} S = \frac{\Delta_{f.k} U}{T_{f.k}} \quad (3.24)$$

**3. İzoxor proseslər** zamanı istənilən maddənin qızması. İzoxor proseslər zamanı  $Q = C_V dT$  olduğunu (3.22) tənliyində nəzərə alaq. Onda

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_V d \ln T \quad (3.25)$$

$C_V$  –nin temperatur asılılığı nəzərə alınaraq tənlik inteqrallanır və entropiya dəyişikliyi tapılır. Əgər  $C_V$  sabitdirsə (kiçik temperatur intervalları üçün), onda

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.26)$$

**4. İzobar proseslər** zamanı istənilən maddənin qızması. İzobar proseslərdə  $\delta Q = C_p dT$ . (3.22) tənliyində bu ifadəni nəzərə alsaq

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad (3.27)$$

Göründüyü kimi, izobar proseslər zamanı entropiya dəyişikliyi hesablamaq üçün  $C_p$ -nin temperatur asılılığını bilmək lazımdır. Entropiya dəyişikliyi tapmaq üçün həmin asılılıq (3.27) tənliyində yazılır və tənlik inteqrallanır. Əgər  $C_p$  temperaturdan asılı olmazsa, onda

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.28)$$

**5. İdeal qazın iştirak etdiyi müxtəlif proseslər.** Termodinamikanın I qanununa görə

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Proses zamanı yalnız genişlənmə işi görülürsə, onda  $\delta W = PdV$ . Bu ifadəni və  $\delta Q = TdS$ ,  $dU = C_v dT$  olduqlarını nəzərə alsaq, onda

$$TdS = C_v dT + PdV$$

Buradan

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (3.29)$$

İdeal qazlar üçün  $PV = RT$  ;  $\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$  olduğunu nəzərə alıb, sonuncu ifadəni inteqrallasaq, alarıq

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

buradan

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.30)$$

Bu ifadədə ideal qazlar üçün  $C_v = C_p - R$  olduğunu nəzərə alaq. Onda

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

və ya

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} \quad (3.31)$$

İdeal qaz qanunlarına görə

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{buradan} \quad \frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

Onda (3.31) tənliyindən alırıq

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.32)$$

(3.30) və (3.32) tənlikləri *müxtəlif proseslər zamanı ideal qazın entropiya dəyişikliyi*ni hesablamağa imkan verir. Bu tənliklərə görə

*izoxor proseslərdə* (V=const)

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.33)$$

*izobar proseslərdə* (P=const)

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.34)$$

*izotermik proseslərdə* (T=const)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.35)$$

*İki ideal qazın qarışması* zamanı entropiya dəyişikliyi müəyyənləşdirək. Qəbul edək ki, aralarında arakəsmə olan 1 və 2 qablarında  $n_1$  mol I növ,  $n_2$  mol II növ qaz vardır. Bu qazların həcmələri  $V_1$  və  $V_2$ -dir. Qazların qarışması zamanı onlar arasında reaksiya baş vermir. Qablarda təzyiq və temperatur eynidir. Aydın ki, qazlar arasındakı arakəsmə götürüldükdə 1 qazı diffuziya edərək  $V_1 + V_2$ , eləcə də 2 qazı diffuziya edərək  $V_1 + V_2$  həcmi tutacaq.

Qazların izotermik genişlənməsi zamanı entropiya dəyişikliyi (3.35) tənliyinə görə  $\Delta S = nR \ln \frac{V''}{V'}$  (burada  $V'$  – qazın ilkin

həcmi,  $V''$  –son həcmidir) və ümumi entropiya dəyişikliyi  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$  olduğundan

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} + n_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} \quad (3.36)$$

olur. Tənliyin sağ tərəfini  $n_1+n_2$  həddinə vuraq və bölək, həmçinin

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{V_1}{V_1+V_2} = x_1 \quad ; \quad \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{V_2}{V_1+V_2} = x_2$$

olduqlarını nəzərə alaq (x-qarışıqda qazın mol payıdır). Onda

$$\Delta S = -(n_1 + n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.37)$$

Əgər, ümumi qaz qarışığının mol sayı bir mol olarsa ( $n_1+n_2=1$ ), onda

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.38)$$

alınır.

$x_1 < 1$ ,  $x_2 < 1$  olduğundan  $\ln x_1 < 0$ ,  $\ln x_2 < 0$  olur. Başqa sözlə, sonuncu ifadədən  $\Delta S > 0$  alınır. Yəni, qazların qarışması özbaşına baş verən prosesdir ki, bunun nəticəsində  $\Delta S > 0$  olur.

**\*Tarazlıqda olmayan proseslər** zamanı entropiya dəyişikliyinə hesablanmasına baxaq. Misal olaraq ifrat soyudulmuş maye suyun həmin temperaturda buza çevrilməsini göstərmək olar. İfrat soyudulmuş su buzla tarazlıqda ola bilmədiyindən (atmosfer təzyiqində su-buz tarazlığı 273,15K-də baş verir) bu proses dönməyən olur. Ancaq, biz bu prosesi dönməyən proseslərin cəmi şəklində göstərə bilərik. Prosesin entropiya dəyişikliyinə hesablamaq üçün prosesi 3 dönməyən mərhələyə ayırmaq və qəbul edək ki, ifrat soyudulmuş suyun miqdarı bir mol, temperaturu 270 K–dir.

**I mərhələdə** ifrat soyudulmuş su 270-273,15 K temperatur intervalında dönməyən qızdırılır. Bu zaman entropiya dəyişikliyi

$$\Delta S_1 = C_{p,maye} \ln \frac{273,15}{270} \quad \text{olur.}$$

**II mərhələdə** maye su 273,15 K-də dönməyən kristallaşır. Bu zaman entropiya dəyişikliyi  $\Delta S_2 = -\frac{\Delta H_{\text{er}}}{T_{\text{er}}} = -\frac{\Delta H_{\text{er}}}{273,15}$

**III mərhələdə** buz 273,15-270 K intervalında dönməyən soyudulur. Bu zaman entropiya dəyişikliyi  $\Delta S_3 = C_{p,bark} \ln \frac{270}{273,15}$

Beləliklə, 270 K-də 1 mol suyun 1 mol buza çevrilməsi zamanı entropiya dəyişikliyi

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{p,maye} \ln \frac{273,15}{270} - \frac{\Delta H_{\text{er}}}{273,15} + C_{p,bark} \ln \frac{270}{273,15}$$

İstilik tutumlarının və ərimə entalpiyasının qiymətini məlumat kitabından götürməklə entropiya dəyişikliyi hesablamaq olar. Qeyd edək ki, temperatur intervalı kiçik olduğuna görə entropiya dəyişikliklərini hesablayarkən  $C_p$  kəmiyyətlərini sabit götürdük. Əgər temperatur intervalı böyük olarsa,  $C_p$ -nin temperatur asılılığını nəzərə almaq lazımdır.

\*Biz təzyiq və temperaturları eyni olan iki müxtəlif ideal qazın qarışması nəticəsində entropiyanın  $\Delta S$  qədər artdığını müəyyən etdik. Buna görə də alınan qarışığın entropiyası  $S = S_1 + S_2 + \Delta S$  olur. Burada  $S_1$  və  $S_2$  qarışmadan əvvəl 1 və 2 qazlarının entropiyalarıdır. Əgər qarışan qazlar eyni ideal qazlar olarsa, qazlar arasında arakəsmə götürüldükdən sonra entropiya dəyişməyəcək  $S = S_1 + S_2$  olacaq. Eyni və müxtəlif hissəciklərin qarışması zamanı entropiya xarakteristikalarında bu prinsiplə fərq *Gibbs paradorsu* adlanır. Paradoksun izahını statistik termodinamika verir.

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

*Həlli:* Proses sabit temperaturda baş verdiyindən (3.23) tənliyinə görə

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

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

*Həlli:* Proses ideal qazın iştirakı ilə sabit temperaturda baş verdiyindən (3.35) tənliyinə görə

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

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

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

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

İzobar proseslər üçün

$$\begin{aligned} dS &= n \frac{C_p dT}{T} \\ \Delta S &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = 0,5 \int_{373}^{423} (30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = \\ &= 0,5 \cdot 30,13 \int_{373}^{423} \frac{dT}{T} + 0,5 \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} \int_{373}^{423} dT = \\ &= 0,5 \cdot 30,13 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{423}{373} + 0,5 \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot (423 - 373) = \end{aligned}$$

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

\*Məsəl.  $0,0112\text{m}^3$  azot  $0^\circ\text{C}$ -dən  $50^\circ\text{C}$ -yə qızdırıldıqda və eyni zamanda təzyiq  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -dan  $1,013 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ -a azaldıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. İstilik tutumu  $29,29 \text{ C}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ -dir.

Həlli: Qazlar üçün

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

(3.32) tənliyinə görə

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = \\ &= 0,5 \cdot 29,29 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{323}{273} + 0,5 \cdot 8,31 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^3} = \\ &= 2,46 + 19,14 = 21,6 \text{ C/K} \end{aligned}$$

\*Məsəl. Sabit  $0^\circ\text{C}$  temperatur və sabit  $2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  təzyiqdə  $0,056 \text{ m}^3$  oksigen və  $0,0112\text{m}^3$  azot qarışığında entropiya dəyişikliyi hesablayın.

Həlli:

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

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

Qarışma entropiyasını (3.36) tənliyindən hesablayırıq

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) = \\ &= 8,31 \left( 5 \cdot 2,303 \lg \frac{0,056 + 0,0112}{0,056} + 1 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0112 + 0,056}{0,0112} \right) = \\ &= 95,69 \cdot 0,0792 + 19,14 \cdot 0,7782 = 7,58 + 14,89 = 22,47 \text{ C/K} \end{aligned}$$

### 3.4. Termodinamikanın III qanunu.

#### Mütləq entropiyanın hesablanması

Termodinamikanın II qanunu entropiyanın mütləq qiymətini hesablamağa imkan vermir. Daxili enerji və entalpiyadan fərqli

olaraq entropiyanın mütləq qiymətini hesablamaq mümkündür. Bu imkanı termodinamikanın III qanunu verir.

Nernst müəyyən edib ki, ***mütləq sifra yaxın temperaturlarda bütün proseslər entropiyanın dəyişməməsi ilə gedir.*** Sistemin temperaturu mütləq sifra yaxınlaşdıqca onun entropiyası da sifra yaxınlaşır. Bu, ***Nernstin istilik teoremi*** və ya ***termodinamikanın III qanunu*** adlanır.

Plank III qanunu daha sərt ifadə etmişdir: ***İdeal kristal maddələrin entropiyası mütləq sifir temperaturda sifra bərabərdir.*** İdeal kristal maddələr o maddələrdir ki, onlar defektlərə malik deyillər və kristalda hər bir hissəcik özünəməxsus düyün nöqtəsində yerləşir.

Termodinamikanın III qanunu qazlara, mayelərə, şüşəvari bərk maddələrə, bərk məhlullara aid deyil.

Termodinamikanın III qanununu nəzəri təsəvvürlərə əsasən də müəyyən etmək olar. Məlum olduğu kimi, sistem özbaşına olaraq az ehtimallı haldan daha çox ehtimallı hala keçir. Bolsman müəyyən edib ki, maddələr üçün entropiyanı aşağıdakı tənliklə hesablamaq olar

$$S = k \ln \Omega \quad (3.39)$$

burada  $k$ - Bolsman sabiti ( $k = \frac{R}{N_A}$ ),  $\omega$ - termodinamiki ehtimaldır.

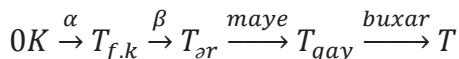
***Termodinamik ehtimal*** verilmiş makrohalı verən mikrohaların sayına deyilir. Ona görə də onun ən kiçik qiyməti 1, ən böyük qiyməti  $\infty$ -dur.

İdeal kristal maddədə verilmiş makrohala uyğun mikrohal sayı 1 olduğundan  $\Omega = 1$  və  $S=0$  olur.

Termodinamikanın III qanunundan istifadə etməklə verilmiş temperaturda maddənin mütləq entropiyasının qiymətini hesablamaq olar. Bunun üçün qəbul edək ki, maddə faza keçidinə



malikdir və bir mol maddə sabit təzyiqdə 0 K temperaturdan faza keçidi temperaturuna ( $T_{f,k}$ ) qədər qızdırılır. Bu bərk modifikasiya  $\alpha$  ilə işarə edək. Faza keçidi temperaturunda  $\alpha$  modifikasiya  $\beta$  modifikasiyaya çevrilir və  $\beta$  modifikasiya ərimə temperaturuna qızdırılaraq əridilir, sonradan maye qaynama temperaturuna qədər qızdırılır. Bu temperaturda buxara çevrilir. Maddə buxarları T temperaturuna qədər qızdırılır. Prosesi aşağıdakı kimi göstərə bilərik.



Proses zamanı entropiya dəyişikliyi mərhələlərin entropiyaya dəyişiklikləri cəminə bərabər olacaq (izotermik proseslər üçün entropiya dəyişikliyi (3.23), izobar proseslər üçün (3.27) tənliyi ilə müəyyənləşir)

$$S_T - S_0 = \int_0^{T_{f,k}} C_P^\alpha \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{f,k}H}{T_{f,k}} + \int_{T_{f,k}}^{T_{\partial r}} C_P^\beta \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\partial r}H}{T_{\partial r}} + \int_{T_{\partial r}}^{T_{qay}} C_P^{\text{maye}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{qay}H}{T_{qay}} + \int_{T_{qay}}^T C_P^{\text{bux}} \frac{dT}{T}$$

Burada  $S_T$  və  $S_0$  – T və 0 K temperaturlarda maddənin molyar entropiyası;  $C_P^\alpha$ ,  $C_P^\beta$ ,  $C_P^{\text{maye}}$ ,  $C_P^{\text{bux}}$  – maddənin  $\alpha$  və  $\beta$  modifikasiyalarının, maye və buxar hallarının molyar istilik tutumlarıdır;  $\Delta_{f,k}H$ ,  $\Delta_{\partial r}H$ ,  $\Delta_{qay}H$  – maddənin faza keçidinin, ərimə və qaynama proseslərinin molyar entalpiyalarıdır;  $T_{f,k}$ ,  $T_{\partial r}$ ,  $T_{qay}$  – maddənin faza keçidi, ərimə və qaynama temperaturlarıdır.

0K temperaturda  $S_0=0$  olduğundan yuxarıdakı tənlikdən alırıq

$$S_T = \int_0^{T_{f,k}} C_P^\alpha \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{f,k}H}{T_{f,k}} + \int_{T_{f,k}}^{T_{\partial r}} C_P^\beta \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\partial r}H}{T_{\partial r}} + \int_{T_{\partial r}}^{T_{qay}} C_P^{\text{maye}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{qay}H}{T_{qay}} + \int_{T_{qay}}^T C_P^{\text{bux}} \frac{dT}{T} \quad (3.40)$$

Bu tənlikdən istifadə etməklə verilmiş temperaturda maddələrin entropiyalarının qiymətlərini hesablamaq olar.

Qeyd edək ki, 0K temperaturundan hər hansı T temperaturuna bərk maddənin qızması zamanı onun entropiyasının dəyişməsinə əsasən T temperaturunda maddənin entropiyası bu tənliklə hesablanır

$$S_T = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

Tənlikdən görünür ki, 0 K temperaturuna yaxın temperaturlarda  $C_p$  sonlu qiymətə malik olsa, onda  $S_T = +\infty$  olar. Müəyyən edilmişdir ki,  $T \rightarrow 0$  olduqda  $C_p \rightarrow 0$  olur. Bu nəticə istilik tutumu üçün Debay tənliyindən də ((1.18) tənliyi) görünür.

Yalnız, entropiya və istilik tutumu deyil, həmçinin sistemin xassələrinin temperaturdan asılılığını xarakterizə edən bütün termiki əmsallar  $T \rightarrow 0$  olduqda sıfıra yaxınlaşırlar. Eyni zamanda maddələrin bir çox xassələri (həcm, doymuş buxar təzyiqi) 0 K temperaturlarına yaxınlaşdıqda temperaturdan asılı olmur.

Bildiyimiz kimi, istilik tutumlarının ( $C_p$ ) qiymətləri 10-15 K temperaturlarına qədər təcrübə müəyyən edilə bilər. Bu temperaturlardan aşağıda onların qiyməti Debay tənliyi ilə müəyyən edilir. Bir çox hallarda çox aşağı temperaturlarda 0K-dən T temperaturuna qədər temperatur intervalında entropiya dəyişikliyini qrafik üsulla müəyyən edilir. Bunun üçün təcrübə  $\frac{C_p}{T} = f(T)$  ayrılıqları T temperaturundan 0K temperaturlarına ekstrapolyasiya edilir və bu xətlə absis oxu arasında qalan sahə uyğun entropiya dəyişikliyinə bərabər götürülür.

Maddələrin entropiyası standart hal ( $T=298K$  və  $P=101,3$  kPa) üçün hesablanır və məlumat kitablarında verilir. Maddənin standart entropiyası  $S^0_{298}$  və ya  $S^0(298)$  kimi göstərilir. Maddələrin standart entropiyalarının qiymətləri məlumat cədvəllərində verildiyindən verilmiş T temperaturunda maddənin maddənin

standart entropiyasını hesablamaq üçün (3.40) tənliyi aşağıdakı kimi yazılır

$$S^0(T) = S^0(298) + \int_{298}^{T_{f.k}} C_P^0(\alpha) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{f.k}H^0}{T_{f.k}} + \int_{T_{f.k}}^{T_{\partial r}} C_P^0(\beta) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\partial r}H^0}{T_{\partial r}} + \int_{T_{\partial r}}^{T_{qay}} C_P^0(maye) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{qay}H^0}{T_{qay}} + \int_{T_{qay}}^T C_P^0(bux) \frac{dT}{T} \quad (3.41)$$

Tənliyə daxil olan bütün standart kəmiyyətlərin maddə üçün qiymətləri məlumat cədvəllərində verilmişdir. Aydındır ki, maddə bərk halda faza keçidinə malik deyilsə, tənliyin sağ tərəfindəki ikinci və üçüncü hədlərdən istifadə olunmur və dördüncü həddə inteqrallamanın aşağı sərhədi 298K götürülür. Maddə 298 K temperaturda maye haldadırsa, sağ tərəfdəki 2, 3, 4, 5-ci hədlər istifadə olunmur, 6-cı həddə aşağı inteqrallama sərhədi 298 K götürülür və s.

\*Sistemin hər hansı bir kəmiyyətinin mütləq qiyməti ilə əlaqədar məsələ hal tənliyi ilə müəyyənləşir. Entropiyanın mütləq qiymətinin müəyyənləşdirilməsi onunla mürəkkəbləşir ki, bu kəmiyyəti təcrübi təyin etmək olmur və kəmiyyət termodinamikanın ikinci qanunu əsasında  $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{dönən}$  diferensial tənliyinə görə daxil edilmişdir. Bu tənliyə görə isə inteqrallama sabiti istənilən qiymət ala bilər.

\* *Məsələ.* Suyun standart əmələgəlmə entropiyasını hesablayın.

*Həlli:* Əmələgəlmə termodinamik funksiyaları bəsit maddələrdən verilmiş maddə əmələ gələrkən termodinamik funksiyanın dəyişməsinə deyilir. Yəni, suyun standart entropiyasını hesablamaq üçün  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$  reaksiyasının standart şəraitdə entropiya dəyişikliyinə hesablamaq lazımdır. Reaksiya zamanı entropiya dəyişməsi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum (v_i S_i^0)_{m\ddot{a}h} - \sum (v_i S_i^0)_{ba\ddot{s}}$$

Məlumat kitabından tapırıq:

$S_{298}^0(H_2) = 130,6$ ;  $S_{298}^0(O_2) = 205,03$ ;  $S_{298}^0(H_2O) = 69,96$  C/(mol·K)  
Onda

$$\begin{aligned} S_{f,298}^0(H_2O) &= S_{r,298}^0 = S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(H_2) - \frac{1}{2} S_{298}^0(O_2) = \\ &= 69,96 - 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 205,03 = -163,16 \text{ C/(mol}\cdot\text{K)} \end{aligned}$$

\* *Məsələ.* 1 mol natrium xlorid 20°C-dən 850°C-yə qızdırılarkən entropiya dəyişikliyi hesablayın. Natrium xlorid üçün  $t_{\text{er}}=800^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_{\text{er}}=31,0$  kC/mol;  $C_p(\text{bək})=45,94+16,32 \cdot 10^{-3}T$  C/(mol·K);  $C_p(\text{maye})=66,53$  C/(mol·K)

*Həlli:* Ümumi entropiya dəyişikliyi üç prosesin entropiya dəyişiklikləri cəminə bərabərdir: a) bək natrium xloridin 20°C-dən 850°C-yə qızdırılması; b) natrium xloridin əriməsi; c) maye natrium xloridin 800 °C -dən 850 °C -yə qızdırılması. Ona görə entropiya dəyişikliyi

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{293}^{1073} C_p(\text{b}) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{er}}}{T_{\text{er}}} + \int_{1073}^{1123} C_p(\text{m}) \frac{dT}{T} = \\ &= \int_{293}^{1073} (45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3}T) \frac{dT}{T} + \frac{31 \cdot 10^3}{1073} + \int_{1073}^{1123} 66,53 \frac{dT}{T} = \\ &= 45,94 \cdot \ln \frac{1073}{293} + 16,32 \cdot 10^{-3} (1073 - 293) + 28,89 + 66,53 \cdot \ln \frac{1123}{1073} = \\ &= 59,64 + 12,73 + 28,89 + 3,06 = 104,32 \text{ C/K} \end{aligned}$$

## IV FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN II QANUNUNUN TƏTBİQİ. TERMODİNAMİK POTENSİALLAR

### 4.1. Termodinamik potensiallar

*Termodinamik potensiallar* elə funksiyalara deyilir ki, onlar enerji ölçüsünə malikdirlər. Özbaşına baş verən proseslər zamanı onların qiyməti azalır, tarazlıq halında minimum qiymətə malik olurlar. Termodinamik potensiallar *hal funksiyasıdır*. Proses zamanı onların qiymətinin dəyişməsi sistemin yolundan asılı olmayıb, sistemin ilkin və son halı ilə müəyyənləşir. Termodinamik potensiallara misal olaraq *daxili enerji, entalpiya, Gibbs və Helmholtz enerjilərini* göstərmək olar.

Bildiyimiz kimi, izolə olunmuş sistemlərdə prosesin istiqamətini entropiyanın köməyi ilə müəyyən etmək olar. Lakin real proseslər izolə olunmamışlar, onların izolə olunması üçün ətraf mühitin müəyyən hissəsi də onlarla birlikdə prosesə məruz qalmalıdır. Bu cür hesablamalar çətinlik törətdiyindən prosesin istiqamətini müəyyən edərkən termodinamik potensiallara üstünlük verilir.

Termodinamikanın I qanununa görə

$$\delta Q = dU + \delta W$$

yalnız genişlənmə işi görüldükdə

$$\delta Q = dU + PdV$$

Termodinamikanın ikinci qanununa görə

$$TdS \geq \delta Q$$

Bu ifadələrdən

$$TdS \geq dU + PdV \quad (4.1)$$

alınır. Bu, *termodinamikanın birinci və ikinci qanunlarının birləşmiş ifadəsidir*. Burada bərabərlik işarəsi dönmə proseslərə, bərabərsizlik işarəsi isə dönməyən proseslərə aiddir. Bu ifadəyə görə

$$dU \leq TdS - PdV \quad (4.2)$$

Sonuncu ifadə bərabərlik formasında sabit tərkibli qapalı sistemlər üçün *Gibbsin (termodinamikanın) fundamental tənliyi* də adlanır. (4.2) ifadəsindən görünür ki, proses izoentrop və izoxor şəraitdə baş verdikdə

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \quad (4.3)$$

olur. Deməli,

$$(dU)_{S,V} < 0 \quad (4.4)$$

olduqda *proses dönməyəndir və özbaşına baş verir*.

$$(dU)_{S,V} = 0 ; (\partial^2 U)_{S,V} > 0 \quad (4.5)$$

şərtləri *prosesin tarazlıqda olduğunu* müəyyən edir.

(4.1) ifadəsinin hər iki tərəfinə  $PdV + VdP$  hədlərini əlavə edək

$$dU + PdV + VdP \leq TdS + PdV + VdP - PdV$$

$$d(U + PV) \leq TdS + VdP$$

$U + PV = H$  olduğunu nəzərə alsaq

$$dH \leq TdS + VdP \quad (4.6)$$

Alınan ifadəyə görə izoentrop və izobar şəraitdə ( $S=\text{const}$ ,  $P=\text{const}$ )

$$(dH)_{S,P} \leq 0 \quad (4.7)$$

olur.

$$(dH)_{S,P} < 0 \quad (4.8)$$

olduqda *proses özbaşına gedir. Tarazlıq halında*

$$(dH)_{S,P} = 0 ; (\partial^2 H)_{S,P} > 0 \quad (4.9)$$

olur.

Göründüyü kimi, daxili enerji və entalpiya prosesin istiqamətini və tarazlıq halını müəyyən etməyə imkan verir. Ancaq praktikada onlardan demək olar ki, istifadə olunmur. Çünki, bu funksiyalar prosesin istiqamətini və ya tarazlıqda olduğunu izoentrop şəraitdə müəyyən edirlər. Entropiyanın qiymətini birbaşa ölçən qurğular olmadığından proses zamanı entropiyanın qiymətinə nəzarət edib, onu sabit saxlamaq mümkün olmur. Ona görə də praktikada prosesin istiqamətini və tarazlıq halını müəyyən etmək üçün Gibbs və Helmholtz enerjilərindən geniş istifadə olunur. Bu enerjiləri müəyyən etmək üçün (4.2) ifadəsinin hər iki tərəfindən  $TdS + SdT$  cəmini çıxaraq. Onda

$$dU - TdS - SdT \leq TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$d(U - TS) \leq -SdT - PdV$$

$U - TS$  həddini  $A$  ilə işarə edək.  $A$  **Helmholts enerjisi** adlanır.

$$A \equiv U - TS \quad (4.10)$$

Bunu yuxarıdakı ifadədə nəzərə alsaq, onda

$$dA \leq SdT - PdV \quad (4.11)$$

Göründüyü kimi, izoxor-izotermik şəraitdə

$$(dA)_{T,V} \leq 0 \quad (4.12)$$

**Əgər proses özbaşına baş verirsə,**

$$(dA)_{T,V} < 0 \quad (4.13)$$

**tarazlıqda olarsa,**

$$(dA)_{T,V} = 0 ; \quad (\partial^2 A)_{T,V} > 0 \quad (4.14)$$

Gibbs enerjisini müəyyən etmək üçün (4.6) tənliyinin hər iki tərəfindən  $TdS + SdT$  həddini çıxaraq.

$$dH - TdS - SdT \leq TdS - TdS - SdT + VdP$$

$$d(H - TS) \leq -SdT + VdP$$

$H - TS$  həddini  $G$  ilə işarə edək.  $G$  **Gibbs enerjisi** adlanır.

$$G \equiv H - TS \quad (4.15)$$

Onda

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (4.16)$$

Göründüyü kimi, izobar-izotermik şəraitdə

$$(dG)_{P,T} \leq 0 \quad (4.17)$$

olur. **Proses özbaşına baş verdikdə**

$$(dG)_{P,T} < 0 \quad (4.18)$$

**tarazlıqda olduqda**

$$(dG)_{P,T} = 0; \quad (\partial^2 G)_{P,T} > 0 \quad (4.19)$$

(4.6), (4.11), (4.16) ifadələri də **termodinamikanın birinci və ikinci qanunlarının birləşmiş ifadələridirlər** (bu ifadələrdə dəyişənlər başqadır). Eyni zamanda bu ifadələr bərabərlik formasında sabit tərkibli **qapalı sistemlər üçün fundamental tənliklər** adlanırlar.

Müxtəlif termodinamik potensiallar arasında əlaqəni müəyyən edək. Bunun üçün (4.10) və (4.15) eynilikləri və

$$H = U + PV \quad (4.20)$$

ifadəsindən istifadə edək. Onda

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS \quad (4.21)$$

$$A = U - TS \Rightarrow A = H - PV - TS$$

$$H = A + PV + TS \quad (4.22)$$

$$G = H - TS \Rightarrow G = A + PV + TS - TS$$

$$G = A + PV \quad (4.23)$$

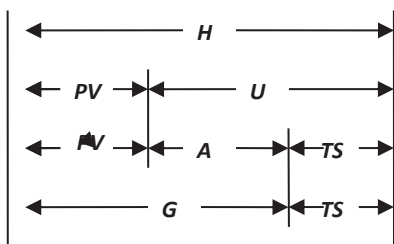
(4.20)-(4.23) tənliklərini nəzərə alaraq termodinamik potensiallar arasındakı əlaqəni qrafik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar (şəkil 4.1).

Termodinamik potensialların ümumi xassələrindən biri də tarazlıq proseslərində onların təbii dəyişənlərinin sabitliyi şəraitində azalmalarının maksimal faydalı işə ( $W'_{max}$ ) bərabər olmasıdır.

$$(\Delta U)_{S,V} = -W'_{max} \quad (4.24) \quad (\Delta H)_{S,P} = -W'_{max} \quad (4.25)$$

$$(\Delta G)_{P,T} = -W'_{max} \quad (4.26) \quad (\Delta A)_{V,T} = -W'_{max} \quad (4.27)$$





Şəkil 4.1. Termodinamik potensiallar arasında əlaqə

(4.26) tənliyindən Gibbs enerjisinin fiziki mənasını alırıq: *sabit təzyiqliq və temperaturda dönan prosesin gördüyü maksimal iş sistemin Gibbs enerjisinin azalmasına bərabərdir.*

\* İUPAC tövsiyəsinə görə Gibbs enerjisi üçün “izobar-izotermik potensial”, “izobar potensial”, “Gibbsin termodinamik potensialı”, “sərbəst entalpiya” terminlərindən və  $Z$  və  $\Phi$  simvollarından; Helmholtz enerjisi üçün “izoxor-izotermik potensial”, “izoxor potensial”, “sərbəst enerji” terminlərindən və  $F$  simvolidən istifadə etmək *məsləhət görülmür.*

\*\* İstənilən proses verilmiş şəraitdə termodinamik potensialın minimum olmasına cəhd (meyl) edir. Kimyəvi proses zamanı bu cəhd kimyəvi hərislik (kimyəvi qarşılıqlı təsirə girmək) adlanır və kimyəvi prosesin hərəkətverici qüvvəsi olur. Kimyəvi hərisliyin miqdarı ölçüsü kimi uyğun termodinamik potensialın azalmasına bərabər olan maksimal faydalı iş qəbul olunmuşdur. İzobar-izotermik şəraitdə *kimyəvi hərisliyin ölçüsü Gibbs enerjisinin azalmasıdır.*

## 4.2. İzotermik proseslər zamanı termodinamik potensialların dəyişməsi

Qeyd edək ki, izotermik proseslərin hesablanmasıda Gibbs və Helmholtz enerjilərindən daha geniş istifadə olunur.  $G = H - TS$ ,  $A = U - TS$  olduğundan ***G və A hal funksiyası olurlar.*** Çünki,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $T$  hal funksiyalarıdır və hal funksiyalarının cəbri cəmi və hasilə də hal funksiyası olur. Digər tərəfdən  $U$ ,  $S$ ,  $H$

ekstensiv xassəyə malik olduqlarından ***G*** və ***A*** funksiyaları ***ekstensiv kəmiyyətlərdir*** (ekstensiv və intensiv kəmiyyətlərin hasili ekstensiv kəmiyyətdir).

Termodinamikanın I və II qanunlarının birləşmiş ifadəsinə görə

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (4.28)$$

Ümumi halda iş mexaniki genişlənmə işi və digər işlərin cəminə bərabər olur. Mexaniki genişlənmə işindən başqa görülən işlərə

***faydalı işlər*** deyilir və  $W'$  ilə işarə olunur.

$$\delta W = PdV + \delta W'$$

burada  $PdV$  – elementar mexaniki (genişlənmə) iş;  $\delta W'$  – həcmnin dəyişməsi ilə əlaqədar olan işdən başqa digər elementar işlərin cəmidir. Sonuncu tənliyi (4.28)-də yazaraq

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W'$$

və ya

$$TdS - dU - PdV \geq \delta W' \quad (4.29)$$

***Sabit təzyiq və temperaturda*** ifadəni belə yaza bilərik

$$-d(U - TS + PV)_{T,P} \geq \delta W'$$

$U - TS + PV = G$  olduğundan

$$-(dG)_{T,P} \geq \delta W' \quad (4.30)$$

Dönməyən proseslər üçün

$$-(dG)_{T,P} > \delta W' \quad \text{və ya} \quad -\Delta G_{T,P} > W' \quad (4.31)$$

Sonuncu ifadələr onu göstərir ki, dönməyən proseslər zamanı faydalı iş Gibbs enerjisinin azalmasından kiçik olur. Dönən proses zamanı

$$-(dG)_{T,P} = \delta W' = \delta W'_{max} \quad (4.32)$$

və ya

$$-\Delta G_{T,P} = W'_{max} \quad (4.32')$$

Yəni, ***dönən proses zamanı görülən faydalı iş maksimum olub, Gibbs enerjisinin azalmasına bərabər olur.***

Bildiyimiz kimi,  $G = H - TS$ . Onda  $T = \text{const}$  olanda 2 hal üçün yazıla bilər:

$$G_2 = H_2 - TS_2 \quad \text{və} \quad G_1 = H_1 - TS_1$$

və ya

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4.33)$$

Dönən proseslər zamanı

$$\Delta G = -W'_{max} \quad \text{və} \quad T\Delta S = Q_{dönən} \quad \text{olduğundan}$$

$$\Delta H = -W'_{max} + Q_{dönən} \quad (4.34)$$

(4.33) tənliyinə görə sistemin ümumi enerjisi  $\Delta G$  və  $T\Delta S$  cəminə bərabər olduğundan və  $\Delta G$  faydalı işə çevrilə bilən hədd olduğundan o **sərbəst enerji** adlanır.  $T\Delta S$  sistemin ümumi enerjisinin işə çevrilə bilməyən hissəsidir və **əlaqələnməmiş enerji** adlanır, proses zamanı bu enerji istiliyə çevrilir.

Dönən proses zamanı enerji daha çox miqdarda işə çevrilir, proses dönməyən olduqca  $\Delta G$ -nin daha çox hissəsi istiliyə çevrilir, tam dönməyən olduqda tamamilə istiliyə çevrilir.

**İzoxor-izotermik proseslərə** baxaq. (4.28) ifadəsindən alırıq  $-dU + TdS \geq \delta W$

Sabit temperatur və həcmdə

$$-d(U - TS)_{T,V} \geq \delta W$$

$A = U - TS$  olduğundan, bu ifadədən alırıq

$$-(dA)_{T,V} \geq \delta W \quad (4.35)$$

Proses dönən baş verirsə

$$-(dA)_{T,V} = \delta W = \delta W_{max} \quad (4.36)$$

Yəni, **dönən izoxor-izotermik proses zamanı görülən iş maksimum olub helmholts enerjisinin azalmasına bərabərdir.**

Proses dönməyən olarsa

$$-(dA)_{T,V} > \delta W \quad \text{və ya} \quad -\Delta A > W \quad (4.36)$$

***Dönməyən proses zamanı görülən iş izoxor-izotermik potensialın azalmasından kiçik olur.***

Bildiyimiz kimi,  $A$  hal funksiyasıdır. Sistem 1 halından 2 halına keçdikdə onun dəyişməsi prosesin yolundan asılı olmayıb, yalnız sistemin başlanğıc və son hallarından asılıdır. (4.35) tənliyi onu göstərir ki, sistem 1 halından 2 halına keçdikdə görülən iş prosesin necə baş verməsindən asılıdır ( $\Delta A$  prosesin dönən və dönməyən olmasından asılı olmur). Dönən proses zamanı onun qiyməti maksimum olur.

$A = U - TS$  tənliyini  $T = \text{const}$  olduqda 2 hal üçün yazıb onların fərqini tapanq.

$$\begin{aligned} A_2 &= U_2 - TS_2 \quad \text{və} \quad A_1 = U_1 - TS_1 \\ \Delta A &= A_2 - A_1 = U_2 - TS_2 - (U_1 - TS_1) \\ \Delta A &= U_2 - U_1 - (TS_2 - TS_1) = \Delta U - T\Delta S \end{aligned}$$

və ya

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} T\Delta S = Q_{dönən} \quad \text{və} \quad -\Delta A = W_{max} \quad \text{olduğundan} \\ \Delta U = -W_{max} + Q_{dönən} \quad (4.38) \end{aligned}$$

(4.37), (4.38) tənliklərinə əsasən deyə bilərik ki,  $A$  sistemin ***ümumi enerjisinin sərbəst hissəsi*** olub işə çevrilə bilər.  $T\Delta S$  – ***əlaqəli enerji*** olub, ümumi enerjinin işə çevrilməyən hissəsidir. Proses dönməyən getdikdə sərbəst enerjinin bir hissəsi və ya hamısı istiliyə çevrilə bilər.

### 4.3. Xarakteristik funksiyalar

Termodinamikaya xarakteristik funksiyalar anlayışı ilk dəfə Massye (1869) tərəfindən daxil edilmiş, Gibbs isə xarakteristik funksiyaları əsaslandırılmış və inkişaf etdirmişdir. Əgər hal

funksiyalarının özləri və onların müəyyən parametrlərə görə törəmələri vasitəsi ilə sistemin bütün termodinamik xassələrini sadə və açıq şəkildə ifadə etmək mümkün olarsa, belə funksiyalar **xarakteristik funksiyalar** adlanır. Termodinamik xassələr dedikdə, yalnız temperatur, təzyiq (və ya həcm) və tərkibdən asılı olan xassələr başa düşülür. Funksiyanın xarakteristikliyi asılı olmayan dəyişənlərin (hal parametrlərinin) seçilməsinin nəticəsidir. Fərdi maddədən ibarət olan sistemlərdə hər bir xarakteristik funksiyaya iki müxtəlif dəyişən ( $T$  və  $V$ ,  $T$  və  $P$ ,  $T$  və  $S$  və s.) yazmaq olar. Funksiya o zaman xarakteristik olur ki, təbii dəyişənlərinin funksiyası kimi verilsin. **Təbii dəyişənlər** o parametrlərə deyilir ki, həmin parametrlərin sabitliyi şərtində xarakteristik funksiyanın diferensialı sıfıra bərabər olsun. Bildiyiniz kimi, dönən proseslər üçün

$$dU = TdS - PdV \quad (4.39)$$

(4.39) tənliyindən görünür ki, daxili enerji üçün təbii dəyişənlər entropiya və həcmdir. Çünki, bu tənlikdən görüldüyü kimi, entropiya və həcm sabit olduqda  $dU=0$  olur.

Əgər, **termodinamik potensiallar ( $U, H, G, A$ ) təbii dəyişənləri ilə ifadə olunurlarsa, onlar xarakteristik funksiyalar olurlar.** Məs.,  $U = f(S, V)$  – xarakteristik funksiyadır. Hal tənliyinə görə həcmi təzyiqlə əvəz etsək  $U = f(S, P)$  yazmaq olar. Bu halda artıq  $U$  xarakteristik funksiya deyildir.

Qeyd edək ki, **xarakteristik funksiyalar termodinamik potensiallardan daha geniş anlayışdır.** Bu, həmin funksiyaların riyazi mahiyyətindən irəli gəlir.  $U = f(S, V)$  ifadəsinə əsasən  $S = f(U, V)$  yazmaq olar. Bu halda entropiya ( $U$  və  $V$  ilə ifadə olunub) xarakteristik funksiya olur. Ancaq, bildiyimiz kimi, entropiya termodinamik potensial deyildir.

Qeyd edək ki, göstərilən xarakteristik funksiyalardan Gibbs və Helmholtz enerjilərindən daha geniş istifadə olunur. U və H-dan xarakteristik funksiya kimi nadir hallarda istifadə olunur. Çünki S-in qiymətini ölçən və ya qiymətini sabit saxlayan cihazlar yoxdur.

G və A misalında xarakteristik funksiyalar və onların törəmələrinin köməyi ilə sistemin parametrlərinin necə müəyyən edilməsinə baxaq. (4.39) tənliyinin hər tərəfindən  $d(TS)$  kəmiyyətini çıxaraq.

$$\begin{aligned} dU - d(TS) &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ d(U - TS) &= -SdT - PdV \end{aligned}$$

$U - TS = A$  olduğundan

$$dA = -SdT - PdV \quad (4.40)$$

(4.40) tənliyindən görünür ki A üçün təbii dəyişənlər T və V-dir.

$A = f(T, V)$  qəbul edib, diferensiallama aparaq

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.41)$$

(4.40) və (4.41) tənliklərinin müqayisəsindən aşağıdakı ifadələri alırıq

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (4.42) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (4.43)$$

Göründüyü kimi, S izoxor proses zamanı temperatur yüksəldikdə Helmholtz enerjisinin azalması, P izotermik şəraitdə V artımı zamanı Helmholtz enerjisinin azalması ölçüsüdür. (4.42) tənliyini sabit temperaturda həcmə görə, (4.43) tənliyini sabit həcmdə temperatura görə diferensiallayaq

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.44) \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4.45)$$

(4.44) və (4.45) tənliklərinin sol tərəfləri bərabər olduqları üçün sağ tərəfləri də bərabərdir (termodinamik potensiallar fasiləsiz

funksiyalar olduğundan onların qarışıq törəmələri bərabər olub, diferensiallama ardıcılığından asılı deyil)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4.46)$$

(4.46) **Maksvel tənliyi** adlanır.

(4.40) tənliyinin hər iki tərəfinə  $d(PV)$  həddi əlavə edək.

$$dA + d(PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP$$

$$d(A + PV) = -SdT + VdP$$

$A + PV = G$  olduğundan

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.47)$$

Gibbs enerjisinə təbii dəyişənlərinin funksiyası kimi baxaq:  $G=f(P,T)$ . Bu ifadəni diferensiallayaq.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (4.48)$$

(4.47) və (4.48) tənliklərinin müqayisəsindən alırıq

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (4.49) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (4.50)$$

Yəni,  $S$  - izobar şəraitdə temperatur artdıqda Gibbs enerjisinin azalması,  $V$  - izotermik şəraitdə təzyiqlə artdıqda Gibbs enerjisinin artma ölçüsüdür. (4.49) tənliyini sabit temperaturda təzyiqlə görə, (4.50) tənliyini sabit təzyiqlə temperaturda görə differensiallayaq

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T ; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Tənliklərin sol tərəflərinin bərabərliyindən alırıq.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.51)$$

Bu tənlik də **Maksvel tənliyi** adlanır.

Biz göstərdik ki, karakteristik funksiyaların təbii dəyişənlərinə görə xüsusi törəmələrinin vasitəsilə sistemin termodinamik xassələrini açıq və sadə şəkildə ifadə etmək olur (4.44, 4.45, 4.49, 4.50 tənlikləri). Həmçinin kimyəvi termodinamikanın müxtəlif

hesablamalarında (4.46) tənliyindən istifadə etməklə entropiya və daxili enerjini (həcm və temperaturun funksiyası kimi), (4.51) tənliyindən istifadə etməklə entropiya və entalpiyanı (təzyiq və temperaturun funksiyası kimi) hesablamaq olar.

(4.46) və (4.51) tənliklərinin mühüm xüsusiyyətlərindən biri də onlar vasitəsilə termodinamik hal tənliklərinin müəyyənləşdirilməsidir. Bunu (4.46) tənliyi misalında göstərək. (4.39) tənliyini sabit temperaturda  $dT = 0$  bölk

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

Bu tənlikdə (4.46)-nı nəzərə alaraq

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4.52)$$

(4.52) **termodinamik hal tənliyi** adlanır. Bu tənlik ümumi olub *istənilən sabit tərkibli qapalı sistemin termodinamik xassələrini təsvir edir*. İdeal qaz üçün  $P = nRT/V$  olduğundan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Sonuncu tənlikləri (4.52)-də nəzərə alsaq, alırıq

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.53)$$

Yəni, ideal qazın daxili enerjisi sabit temperaturda həcmdən asılı deyil. Biz bunu 1.2 bölməsində göstərmişdik, ancaq termodinamik əsaslandırılmamışdıq.

Yekunda, öyrəndiyimiz xarakteristik funksiyaları və onların tam diferensiallarını (təbii dəyişənlərinin funksiyası olaraq) aşağıdakı kimi bir yerdə göstərək

$$\begin{aligned} U &= f(S, V); & dU &= TdS - PdV \\ H &= f(S, P); & dH &= TdS + VdP \\ A &= f(T, V); & dA &= -SdT - PdV \\ G &= f(T, P); & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$



\* (4.52) və (4.53) tənliklərindən istifadə edərək ideal qaz tənliyini çıxarın. Bununla siz entropiyanın təyində istifadə olunan və ideal qaz qanunlarına daxil olan temperaturların eyni olduğunu sübut etmiş olarsınız.

\* *Məsələ.* 25°C-də 4,89 m<sup>3</sup> oksigeni 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa-dan 1,013 · 10<sup>6</sup> Pa təzyiqlə izotermik sıxdıqda Gibbs enerjisinin dəyişməsinə hesablayın. Qazı ideal hesab etməli.

*Həlli:* Qazın mol sayını hesablayaq

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

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

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{P_1}^{P_2} V dp = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 200 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg \frac{1,013 \cdot 10^6}{1,013 \cdot 10^5} \\ &= 1141 \cdot 10^3 \text{ C} = 1141 \text{ kC} \end{aligned}$$

\* *Məsələ.* 1 mol su 100°C və 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa təzyiqdə buxarlandıqda ΔG, ΔA, ΔS dəyişikliklərini hesablayın. Maye suyun xüsusi həcmi 1,044 · 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/kq, buxarın xüsusi həcmi 1,673 m<sup>3</sup>/kq, suyun buxar əmələgəlmə prosesində entalpiya dəyişikliyi 2271,5 kC/kq-dır.

*Həlli:* Proses sabit temperaturda baş verdiyindən

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

100°C və 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa təzyiqdə maye su və su buxarı tarazlıqda olduğundan ΔG = 0. (4.23) tənliyinə görə

$G = A + PV$  olduğundan

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV)$$

Təzyiq sabit olduğundan

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p\Delta V = 0 - p(V_{\text{bux}} - V_{\text{m}}) = \\ &= -1,013 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3} (1,673 - 1,044 \cdot 10^{-3}) = -3049 \text{ C} = -3,049 \text{ kC} \end{aligned}$$

*Məsələ.* Standart şəraitdə

$\text{CO}(q) + 3\text{H}_2(q) \rightarrow \text{CH}_4(q) + (\text{H}_2\text{O})(q)$  reaksiyası üçün  $\Delta H^0, \Delta U^0, \Delta A^0, \Delta G^0, \Delta S^0$  standart dəyişikliklərini hesablayın. Lazımı qiymətləri məlumat kitabından götürün.

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

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

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_4) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CO}) - 3\Delta H_f^0(\text{H}_2) =$$

$$= -74,85 - 241,84 - (-110,5) - 3 \cdot 0 = -206,19 \text{ kC}$$

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

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

Onda

$$\Delta U^0 = -206,19 \cdot 103 - (-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = -201230 \text{ C} = -201,23 \text{ kC}$$

$$\Delta S^0 = S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{CO}) - 3 S^0(\text{H}_2) =$$

$$= 186,19 + 188,74 - 197,4 - 3 \cdot 130,6 = -214,27 \text{ C/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -206,19 \cdot 103 - 298 \cdot (-214,27) = -142340 \text{ C} = -142,34 \text{ kC}$$

$$\Delta A^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = -201,23 \cdot 103 - 298 \cdot (-214,27) = -137,380 \text{ C} = -137,38 \text{ kC}$$

#### 4.4. Gibbs-Helmholts tənlikləri

Helmholts enerjisi ilə daxili enerji arasında və Gibbs enerjisi ilə entalpiya arasında əlaqə aşağıdakı tənliklərlə müəyyənləşir

$$A = U - TS \quad (4.54) \quad G = H - TS \quad (4.55)$$

Bu tənliklərdə A və U arasında, G və H arasında asılılıqlar aydın deyildir. Çünki, (4.54) və (4.55) tənliklərində entropiya iştirak edir. Bildiyimiz kimi,

$$dA = -SdT - PdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

Bu ifadəni (4.54)-də nəzərə alaraq

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (4.56)$$

İfadəni iki hal üçün yazaraq

$$A_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial A_1}{\partial T}\right)_{V_1} \quad \text{və} \quad A_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial A_2}{\partial T}\right)_{V_2}$$

Onların fərqindən

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V \quad (4.57)$$

Bu tənlikdə həcmnin sabitliyi onu göstərir ki, həcmələri fərqli olan iki müxtəlif halda sabit həcmdə törəmələr fərqi götürülür

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial A_2}{\partial T}\right)_{V_2} - \left(\frac{\partial A_1}{\partial T}\right)_{V_1}$$

Bildiyimiz kimi,

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{və} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Sonuncu ifadəni (4.55)-də nəzərə alaraq

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (4.58)$$

(4.56) və (4.58) tənlikləri ilk dəfə bir-birindən asılı olmayaraq Gibbs və Helmholtz tərəfindən alınmışdır. Tənliklər Helmholtz enerjisi ilə daxili enerji arasında və Gibbs enerjisi ilə entalpiya arasında əlaqəni sadə şəkildə göstərirlər.

(4.58) ifadəsini iki hal üçün yazaraq

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_{P_1} \quad \text{və} \quad G_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{P_2}$$

Bu ifadələrin fərqindən

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (4.59)$$

Bu ifadədən müxtəlif temperaturalarda prosesin Gibbs enerjisi məlum olduqda prosesin entalpiyasını hesablamaq üçün istifadə olar. Yəni, kimyəvi reaksiyaların entalpiyalarını kalorimetrik ölçmələr olmadan da müəyyən etmək olar.

Bildiyimiz kimi,

$$-\Delta A = W_{max,V,T} \quad \text{və} \quad W = 0 \quad \text{olduqda} \quad \Delta U = Q_V = -\bar{Q}_V$$

Bu ifadələri (4.57) tənliyində nəzərə alsaq yazı bilərik.

$$W_{max} = -\Delta U + T \left(\frac{\partial W_{max}}{\partial T}\right)_V = \bar{Q}_V + T \left(\frac{\partial W_{max}}{\partial T}\right)_V \quad (4.60)$$

Həmçinin

$$-\Delta G = W'_{max,P,T} \quad \text{və} \quad W=0 \quad \text{olanda} \quad \Delta H = Q_p = -\bar{Q}_p,$$

Onda (4.59) tənliyindən alırıq

$$W'_{max} = -\Delta H + T \left( \frac{\partial W'_{max}}{\partial T} \right)_P = \bar{Q}_P + T \left( \frac{\partial W'_{max}}{\partial T} \right)_P \quad (4.61)$$

(4.56)-(4.61) tənlikləri **Gibbs-Helmholts tənlikləri** adlanır. (4.60) və (4.61) tənlikləri həmçinin **maksimal işin tənlikləri** də adlanırlar.

Qeyd edək ki,  $Q_V$  və  $Q_P$  tam dönməyən proseslərə aiddir ki, bu halda görülən iş sıfıra bərabər olur. Sıfırdan fərqli iş tarazlıq prosesində alına bilər. Hər iki prosesdə (dönməyən və dönən) ilkin və son hallar eynidir. Beləliklə, Gibbs-Helmholts tənlikləri sistemin 1 halından 2 halına keçdiyi zaman dönən prosesin gördüyü iş ilə həmin hallar arasında keçid zamanı tam dönməyən prosesin istilik effekti arasında əlaqəni yaradır. Ona görə də bu tənliklər prosesin kimyəvi və ya fiziki, dönən və ya dönməyən olmasından asılı olmayaraq prosesin maksimal işini (həmçinin Gibbs və Helmholtz enerjilərinin dəyişmələrini) hesablamağa imkan verir. Bunun üçün proses qapalı sistemdə baş verməlidir və sistem ilkin və son anlarda termodinamik tarazlıq halında olmalıdır.

#### 4.5. Qazların termodinamik funksiyaları. Uçuculuq

Bildiyimiz kimi, Gibbs enerjisi üçün

$$dG = -SdT + VdP$$

$T = \text{const}$  olduqda  $dG = VdP$  olur. İdeal qaz üçün  $V = \frac{RT}{P}$  olduğunu nəzərə alsaq

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad (4.62)$$

alırıq. Bu tənliyi inteqrallayaq

$$G = RT \ln P + \text{const} \quad (4.63)$$

Tənlikdə *const* kəmiyyətinin qiyməti Gibbs enerjisi üçün standart halın seçilməsindən asılıdır. Əgər standart hal kimi  $G = G^0$  olduğu  $P = P^0$  halını seçsək, onda

$$G^0 = RT \ln P^0 + \text{const}$$

alırıq. (4.63) və sonuncu tənliyin fərqindən

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.64)$$

alınır. Qazın təzyiqinin  $1 \text{ atm}$  ( $1013 \text{ hPa} = 0,1013 \text{ MPa}$ ) olduğu halı standart qəbul etsək, onda

$$G = G^0 + RT \ln P \quad (4.65)$$

Bu tənlik Gibbs enerjisinin təzyiqdən asılılığını müəyyən edir (hesablamalarda tənlikdə qazın təzyiqi atmosferlə ifadə olunmalıdır).  $G^0$  kəmiyyəti ( $P=1 \text{ atm}$  olduqda  $G = G^0$  olur) qazın standart Gibbs enerjisi adlanır.  **$G^0$  təzyiqdən asılı deyil, temperaturdan asılıdır.**

Qazın təzyiqi sabit temperaturda  $P_1$  –dən  $P_2$  –yə dəyişdikdə Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.66)$$

Bu tənlik üzrə hesablamalar apardıqda təzyiq müxtəlif vahidlərlə ifadə oluna bilər, ancaq hər iki təzyiqin vahidi eyni olmalıdır.

Analoji mühakimələr aparmaqla ideal qazın Helmholtz enerjisi üçün aşağıdakı ifadələri alırıq

$$A = A^0 - RT \ln V \quad (4.67) \quad \Delta A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (4.68)$$

$-\Delta G = W'_{max}$  və  $-\Delta A = W_{max}$  olduğundan (4.66) və (4.68) tənliklərindən alırıq

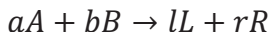
$$W'_{max} = -\Delta G = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.69)$$

$$W_{max} = -\Delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.70)$$

İdeal qazlar üçün  $T=\text{const}$  olduqda  $P_1V_1 = P_2V_2$  olduğundan (4.69) və (4.70) tənliklərindən  $\Delta F=\Delta G$  alınır.

(4.65) və (4.67) tənliklərindən görünür ki, təzyiqin çox kiçik və həcmi çox böyük qiymətlərində bu tənliklərdəki ikinci hədlər ədədi qiymətə böyük, işarəcə mənfi kəmiyyət olurlar.  $G^0$  və  $F^0$  kəmiyyətlərinin qiymətləri qeyri-müəyyən olduğundan (onlar  $U^0$  toplananına (*OK-də maddənin daxili enerjisi*) malkdirlər) (4.65) və (4.67) tənlikləri  $G$  və  $F$ -in qiymətlərini hesablamağa imkan vermir. Ona görə də maddələrin standart əmələgəlmə Gibbs enerjisindən istifadə edirlər. Standart şəraitdə ( $P=1\text{atm}$ ;  $T=298,15\text{K}$ ) bəsit maddələrdən 1 mol kimyəvi birləşmə əmələ gəldikdə müşahidə olunan Gibbs enerjisi dəyişməsinə ***həmin maddənin standart əmələgəlmə Gibbs enerjisi*** deyilir və  $\Delta_f G_{298}^0$  (bəzən  $\Delta_f G^0$ ) ilə işarə olunur. Bu halda qəbul olunur ki, bəsit maddələrin əmələgəlmə Gibbs enerjiləri sıfıra bərabərdir (əmələgəlmə entalpiyalarına analogi olaraq).

Reaksiya zamanı  $\Delta G$  tapılması reaksiya üçün  $\Delta H$  tapılmasına analogidir. Ancaq, nəzərə almaq lazımdır ki, Gibbs enerjisinin dəyişməsi yalnız temperatur və təzyiqdən deyil, həmçinin reaksiya qarışığında olan bütün maddələrin qatılığından da asılıdır. Müxtəlif reaksiyalarda  $\Delta G$  kəmiyyətini müqayisə etdikdə bu faktorun təsirini aradan qaldırmaq üçün ***kimyəvi sistemin standart halı*** anlayışına reaksiyanın gedişi zamanı ***qaz halında olan hər bir maddənin parsial təzyiqinin bir atmosfer olması*** şərti daxil edilir. Beləliklə



reaksiyası üçün  $P_A = P_B = P_L = P_R = 1\text{atm}$  şərtində izobar potensialın standart dəyişməsi

$$\Delta G^0 = \sum(\nu\Delta_f G^0)_{m\grave{a}h} - \sum(\nu\Delta_f G^0)_{b\grave{a}s}$$

$$(l\Delta_f G_L^0 + r\Delta_f G_R^0) - (a\Delta_f G_A^0 + b\Delta_f G_B^0)$$

Maddələrin standart əmələgəlmə Gibbs enerjiləri birbaşa ölçülə bilmir. Onlar verilmiş maddənin standart əmələgəlmə entalpiyasından və həmin maddənin əmələgəlmə reaksiyası zamanı standart entropiyaların dəyişməsindən hesablanır:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta S_{298}^0$$

(4.63)-(4.70) tənlikləri ideal qazlara aiddir, real qazların termodinamik funksiyalarını müəyyən etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə etmək olar. **Bu üsullardan birincisi** real qazlar üçün alınmış empirik tənliklərdəki kəmiyyətləri termodinamik funksiyalar üçün yazılmış tənliklərdə yerinə qoymaqdır (ideal qazlar üçün yuxarıda etdiklərimizə analogi olaraq). Məs.,  $dG = VdP$  tənliyini həll etmək üçün real qaz tənliyində qazın həcmi təzyiqlə ifadə edib, alınan tənliyi  $dG = VdP$  tənliyində həcmi yerinə yazıb, sonra alınan tənliyi inteqrallamaq lazımdır. Qeyd edək ki, real qaz tənlikləri (Bitti-Bricmen, Bertlo və s.) mürəkkəbdirlər və qaz qarışığı üçün daha mürəkkəb olurlar. Bu tənliklərdən istifadə edib inyeqrallama apardıqdan sonra G üçün alınmış tənliklər çox mürəkkəb olurlar və buna görə də praktikada onlardan nadir hallarda istifadə olunur.

**İkinci üsul** Lyusin təklif etdiyi formal yanaşmadır. Bu üsulla nəzərdə tutulur ki, ideal qazlar üçün yazılmış termodinamik tənliklərdə təzyiq əvəzinə uçuculuq (fuqitivlik) yazıldıqda həmin tənliklər real qazların xassələrini doğru əks etdirirlər (bu üsulu məhlullara da tətbiq etmək olar). Yəni, (4.65) tənliyində P əvəzinə f (uçuculuq) yazsaq, alınmış tənlik real qazın Gibbs enerjisini ifadə edər

$$G = G_T^0 + RT \ln f \quad (4.71)$$

Uçuculuqdan istifadə etdikdə həm də nəzərdə tutulur ki, **çox kiçik təzyiqlərdə uçuculuq təzyiqlə yaxınlaşır** (çünki, çox kiçik

təzyiqlərdə real qazların xassələri ideal qazların xassələrinə yaxınlaşır). Yəni,  $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f}{p}\right) = 1$

(4.66) tənliyindən sabit temperaturda

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (4.72)$$

ifadəsini alırıq. Buradan görünür ki, əgər sistemin 1 və 2 hallarında uçuculuqlarının qiymətləri məlum olarsa, onda 1 halından 2 halına keçid prosesinin Gibbs enerjisini hesablaya bilərik.

(4.71) tənliyini sabit temperaturda təzyiqlə görə differensiallayaq ( $G_T^0 = const$ )

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T$$

Bildiyimiz kimi,  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ . Onda

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

və ya

$$d \ln f = \frac{V}{RT} ; \quad d \ln f = \frac{1}{RT} V dP ;$$

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dP \quad (4.73)$$

(4.73) tənliyinə görə  $\ln \frac{f_2}{f_1}$  kəmiyyətini hesablaya bilərik.

Qeyd edək ki, qazın uçuculuğu onun təzyiqindən böyük və ya kiçik ola bilər. Uçuculuğun təzyiqdən kiçik olması qaz molekulları arasında cəzibmə qüvvələrinin, uçuculuğun təzyiqdən böyük olması qaz molekulları arasında itələmə qüvvələrinin üstünlük təşkil etdiyini göstərir. Ona görə də əksər qazlar üçün aşağı təzyiqlərdə uçuculuq təzyiqdən kiçik olur (molekullar arasında cəzibmə güclüdür). Təzyiq artdıqca uçuculuq daha sürətli artır və təzyiqlə bərabər, sonra təzyiqdən böyük olur (molekullar arasında



itələmə güclüdür). Təzyiq yüksək və temperatur aşağı olduqca uçuculuq təzyiqdən daha kəskin fərqlənir.

Göstərdiyimiz kimi, qazların iştirak etdiyi real proseslərin Gibbs enerjilərini hesablamaq üçün uçuculuqdan istifadə olunur. Ona görə də uçuculuğun qiymətini bilmək lazımdır. Uçuculuğun hesablanması bir neçə üsulları vardır. Bunlardan ***nisbətən dəqiqi qrafik üsuldur***. Bu üsulda verilmiş temperaturda real qaz üçün həcm təzyiqdən asılılıq qrafiki qurulur. Qrafikdə izoterm və  $P_1$ ,  $P_2$  təzyiqləri ilə hüdudlanan sahə (4.73) tənliyindəki inteqrala bərabər olur. (4.72) və (4.73) tənliklərinə görə bu inteqralın qiyməti  $\Delta G$ -yə (Gibbs enerjisinin dəyişməsinə) bərabərdir.

***İkinci üsula*** baxmadan əvvəl  ***$\gamma$ - uçuculuq əmsalı*** ilə tanış olaq

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad (4.74)$$

Göründüyü kimi,  $\gamma=1$  olduqda  $f=P$  olur. Bir qədər təqribiliklə göstərmək olar ki,

$$\gamma = \frac{P_{\text{real}}}{P_{\text{ideal}}}$$

Burada  $P_{\text{real}}$ -verilmiş real qazın təzyiqi,  $P_{\text{id}}$  – verilmiş həcm və temperatura malik ideal qazın təzyiqidir (yəni, real qazın həcm və temperaturuna malik ideal qazın təzyiqidir).

Bu tənliklərdən

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_{\text{id}}} \quad \text{və ya} \quad f = \frac{P^2}{p_{\text{id}}} \quad (4.75)$$

ifadəsini alırıq ki, onun qiymətini verilmiş qazın təzyiq, həcm və temperaturunu ölçməklə hesablamaq olar ( $P_{\text{id}}$  verilmiş qazın həcm və temperaturundan istifadə etməklə ideal qaz qanununa görə hesablanır).

***Üçüncü üsul*** uyğun hallar prinsipindən istifadə etməkdir. Bu prinsipə görə gətirilmiş mütləq temperatur və gətirilmiş təzyiqin

eyni qiymətlərində verilmiş müxtəlif real qazların bəzi xassələri, o cümlədən uçuculuq əmsallarının qiymətləri eyni olur.

Gətirilmiş təzyiq ( $\pi$ ) və temperatur ( $\tau$ ) verilmiş qazın təzyiq və temperaturunun qazın kritik (böhran) təzyiq və temperaturuna olan nisbətidir:

$$\pi = \frac{P}{P_{kr}} \quad \text{və} \quad \tau = \frac{T}{T_{kr}} \quad (4.76)$$

Xassələri məlum olan qazlar üçün gətirilmiş temperaturun sabit qiymətlərində  $\gamma=f(\pi)$  asılılıq qrafikləri qurulur. Verilmiş real qaz üçün  $\tau$  və  $\pi$ -nin qiymətləri hesablanır və bu qrafiklərdən həmin nöqtəyə uyğun uçuculuq əmsalının qiyməti tapılır. Uçuculuq əmsalının qiymətini biləndən sonra  $f$ -in qiymətini (4.74) tənliyi ilə hesablamaq olar.

\*Real qazlar üçün ideal qazların termodinamik tənliklərində  $P$ -nin  $f$  ilə əvəz olunması yalnız izotermik proseslər üçün doğrudur, çünki (4.71) tənliyinə görə uçuculuq spesifik izotermik funksiyadır.

\* (4.65) tənliyində loqarifm altında ölçülü kəmiyyət olan  $P$  var (loqarifm altında ölçülü kəmiyyət ola bilməz). Bu tənlikdə  $P$  faktiki olaraq ölçüsüz  $\frac{P}{P^0}$  kəmiyyətini əvəz edir.

## 4.6. Açıq sistemlər üçün fundamental tənliklər.

### Kimyəvi potensial

Biz indiyə qədər sabit tərkibli qapalı sistemlərin öyrənilməsini nəzərdən keçirdik. Belə sistemlər üçün termodinamikanın fundamental tənliklərini (4.1 bölməsi), şəraitdən asılı olaraq prosesin özbaşına baş vermə istiqamətini və ya tarazlıq halında olmasının kriteriyalarını müəyyənləşdirdik. Bu sistemlərdə fiziki və fiziki-kimyəvi proseslər baş verə bilər. Kimya üçün sistemdə maddələrin tərkibi və ona görə də maddə miqdarının dəyişdiyi hallar daha maraqlıdır. Maddə miqdarının dəyişməsi həm açıq sistemlərdə, həm də kimyəvi reaksiyalar nəticəsində qapalı sistemlərdə baş verə bilər. Biz bu bölmədə homogen açıq sistemlərə

baxacağıq (heterogen açıq sistemlərdən sadə olduğuna görə). Belə sistemlərin xassələri sabit tərkibli qapalı sistemlərin xassələrinin asılı olduğu parametrlərdən əlavə, həmçinin sistemdəki maddələrin miqdarından da asılı olacaq. Məs., əgər homogen açıq sistemdə  $k$  sayda müxtəlif maddə varsa, onda sistemin Gibbs enerjisi temperatur və təzyiqdən əlavə komponentlərin miqdarlarının da funksiyası olur

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (4.77)$$

Burada,  $n_1, n_2, \dots$  – sistemdəki maddələrin mol sayıdır. Onda Gibbs enerjisinin tam diferensialı aşağıdakı kimi olur:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots \quad (4.78)$$

Burada  $n_i$  – bütün komponentlərin sabit miqdarını,  $n_j$  – baxılan  $j$  komponentindən başqa digər komponentlərin sabit miqdarıdır. Bu tənlikdə

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} \quad (4.79)$$

işarələməsini aparaq.  $\mu_i$  –  *$i$ -ci komponentin kimyəvi potensialı* adlanır.

Kimyəvi potensial mühüm termodinamik funksiya olub intensiv kəmiyyətdir. Kimyəvi potensial müxtəlif termodinamik sistemlərdə tarazlığı öyrənmək üçün Gibbs (1875) tərəfindən daxil edilmişdir. (4.79) ifadəsindən görünür ki, *sabit temperatur və sabit təzyiqdə komponentin kimyəvi potensialı* həmin komponent müstəsna olmaqla digər komponentlərin mol sayı sabit olduqda Gibbs enerjisinin verilən komponentin mol sayına görə xüsusi törəməsinə bərabərdir, başqa sözlə, sabit temperatur və sabit təzyiqdə böyük həcmli sistemə bir mol verilmiş komponenti daxil

etdikdə həmin sistemin Gibbs enerjisinin artması verilən komponentin kimyəvi potensialına bərabərdir. Böyük həcm anlayışı onu göstərir ki, bir mol komponent əlavə etdikdə sistemin tərkibi praktik olaraq dəyişmir. Kimyəvi potensial anlayışı temperatur və təzyiqə uyğun anlayışdır. Temperaturlar fərqi istiliyin bir cisimdən digərinə keçid istiqamətini, təzyiqlər fərqi maddənin axın istiqamətini müəyyən etdiyi kimi, kimyəvi potensiallar fərqi prosesin istiqamətini müəyyən edir.

Eyni qayda ilə kimyəvi potensial üçün ifadələri açıq sistemlərdə  $U$ ,  $H$ ,  $A$  funksiyalarının tam diferensiallarından ala bilərik

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \quad j \neq i \quad (4.80)$$

(4.79) və (4.80) tənliklərindən görüldüyü kimi,  ***$i$  komponentinin kimyəvi potensialı təbii dəyişənləri və digər komponentlərin mol sayları sabit qaldıqda uyğun termodinamik potensialın  $i$  komponentinin mol sayına görə xüsusi törəməsidir.***

Kimyəvi potensiallar üçün (4.79) və (4.80) ifadələrini açıq sistemlərdə termodinamik potensialların tam diferensialı üçün tənliklərdə ((4.78) və ona analogi tənliklərdə) yazsaq, alarıq

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.81a)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.81b)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.81c)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.81d)$$

(4.81) tənlikləri ***açıq sistemlər üçün*** (termodinamik ***fundamental tənliklər*** və ya ***Gibbsin fundamental tənlikləri***) adlanırlar. Qapalı sistemlərdə bu tənliklərdə sağ tərəfdəki üçüncü hədd sıfıra bərabər olur. Bu halda bu tənliklər qapalı sistemlər üçün fundamental tənliklərə çevrilirlər. Ona görə (4.81) tənlikləri

homogen sistemlər üçün daha ümumidirlər. Açıq fazalı heterogen sistemlər üçün analogi tənliklərdə bütün fazalar üzrə diferensial formaların cəmi olur.

Açıq sistemlər üçün fundamental tənliklər integral formada aşağıdakı kimi olur (intensiv kəmiyyətlər sistemdəki maddə miqdarından asılı olmadıqlarına görə onların diferensialları sıfıra bərabər olur)

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4.82a)$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4.82b)$$

$$A = -PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4.82c)$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4.82d)$$

Axırıncı tənlik maraqlı doğurur. Burada integrallama sabiti sıfıra bərabər olacaq ( $n=0$  olanda  $G=0$ ). Qeyd edək ki,  $G$  -ekstensiv kəmiyyət olub, fərdi maddəni və ya məhlulu xarakterizə edir.  $\mu$  - intensiv kəmiyyət olub fərdi maddəni və ya məhlulda olan maddələrdən birini, yəni digər maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olan maddəni xarakterizə edir və qiymətini ölçmək mümkün deyil. Fərdi maddə üçün kimyəvi potensial ((4.82d) tənliyinə görə  $\mu = \frac{G}{n}$ ) molyar Gibbs enerjisinə bərabərdir. Məhlulun komponentlərinin kimyəvi təbiətindən və qatılığından asılı olaraq verilmiş komponentin kimyəvi potensialı onun təmiz haldakı molyar Gibbs enerjisindən böyük və ya kiçik ola bilər. Qeyd edək ki, (4.82a-c) tənliklərinə görə fərdi maddənin kimyəvi potensialı  $U, H, A$  termodinamik potensiallarının molyar qiymətinə bərabər deyildir.

Açıq sistemlərdə termodinamik potensialların diferensialları üçün ümumi halda yaza bilərik

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.83a)$$

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.83b)$$

$$dA \leq -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.83c)$$

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.83d)$$

burada, bərabərlik işarəsi dönən, bərabərsizlik işarəsi isə dönməyən (özbaşına baş verən) proseslər üçün doğrudur.

(4.83d) ifadəsindən görünür ki, təbii dəyişənlərinin sabitliyi ( $T, P = \text{const}$ ) şərtində Gibbs enerjisinin diferensialı üçün ümumi halda

$$dG \leq \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.84)$$

İzobar-izotermik şəraitdə dönən proseslər üçün

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.85)$$

özbaşına baş verən proseslər üçün

$$dG < \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.86)$$

(4.82d) tənliyini diferensiallayaq

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (4.87)$$

Bu tənliyi (4.85) tənliyi ilə müqayisə etsək, dönən proseslər üçün alırıq

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (4.88)$$

Bu ifadə **Gibbs-Dügem tənliyi** adlanır.

Bu tənliyi ikikomponentli sistemə tətbiq edək

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0; \quad d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \quad (4.89)$$

Tənlikdən görünür ki, əgər məhlulda olan maddələrdən birinin kimyəvi potensialının dəyişməsi məlum olarsa, onda ikinci komponentin kimyəvi potensialının dəyişməsini hesablamaq olar.

Kimyəvi potensialın təzyiqdən asılılığına baxaq. (4.65) və (4.79) tənliklərinə görə ideal qazlar üçün kimyəvi potensialın təzyiqdən asılılığı belədir

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (4.90)$$

Bu ifadədə  $P_i$  verilmiş  $i$  qazın parsial təzyiqi;  $\mu_i^0$  – verilmiş temperaturda və latm təzyiqdə  $i$  qazının kimyəvi

potensialı olub,  $i$  maddəsinin standart kimyəvi potensialı adlanır.  $\mu_i^0$  qazın təbiətindən və temperaturdan asılıdır.

(4.85) ifadəsindən izobar-izotermik şəraitdə müxtəlif proseslərin tarazlıqda olduğunu və ya baş vermə istiqamətini müəyyən etmək üçün istifadə etmək olar.

Qəbul edək ki, sabit temperatur və təzyiqdə verilmiş  $i$  komponenti  $\alpha$  və  $\beta$  fazaları arasında tarazlıqdadır. Tarazlıqda olan proseslər üçün  $\Delta G = 0$  və (4.85) ifadəsini nəzərə alsaq

$$-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = 0 \quad (4.91)$$

Burada  $\mu_i^\alpha$  və  $\mu_i^\beta$  –  $i$  komponentinin  $\alpha$  və  $\beta$  fazalarında kimyəvi potensialıdır. (4.91) tənliyində nəzərdə tutulur ki,  $i$  komponenti  $\alpha$  fazadan  $\beta$  fazaya keçir. Ona görə də  $\beta$  fazada  $i$  komponentinin miqdarının dəyişməsi ( $dn_i^\beta$ ) müsbət,  $\alpha$  fazada  $i$  komponentinin miqdarının dəyişməsi ( $dn_i^\alpha$ ) mənfi olacaq ( $dn_i^\beta = -dn_i^\alpha = dn_i$ ).

Onda (4.91) tənliyindən alırıq 
$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4.92)$$

Bu ifadə faza tarazlığı şərtini müəyyən edir. Əgər  $i$  komponenti  $\alpha$  və  $\beta$  fazaları arasında tarazlıqdadırsa, onun bu fazalarda  $i$  komponentinin kimyəvi potensialları bərabərdir. Buradan, həmçinin demək olar ki, ***çoxlu sayda fazalardan ibarət sistemdə tarazlıq halında  $i$  komponentinin bütün fazalarda kimyəvi potensialı eyni olacaq.***

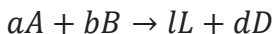
Qəbul edək ki,  $i$  komponenti özbaşına  $\alpha$  fazadan  $\beta$  fazaya keçir. Özbaşına keçid üçün  $dG < 0$  olduğundan (4.85) ifadəsinə görə

$$-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i < 0 \quad ; \quad \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \quad (4.93)$$

Bu onu göstərir ki,  ***$i$  komponenti özbaşına olaraq kimyəvi potensialı böyük olan fazadan kiçik olan fazaya keçəcək.*** Yəni,

prosesin özbaşına baş verməsi kimyəvi potensialın azalması istiqamətində olacaq.

Kimyəvi potensialdan istifadə etməklə reaksiyanın tarazlıq şərtini və reaksiyanın istiqamətini müəyyən etmək olur. Məs.,



reaksiyasına baxaq.

(4.85) ifadəsinə görə sabit temperatur və təzyiqdə dönmə proseslər üçün  $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i$  olur. Tarazlıq halında  $\Delta G = 0$  olduğundan,

onda verilmiş reaksiya üçün

$$-a\mu_A - b\mu_B + l\mu_L + d\mu_D = 0$$

olduqda, sistem tarazlıqdadır. Başqa sözlə, tarazlıq halında

$$a\mu_A + b\mu_B = l\mu_L + d\mu_D \quad (4.94)$$

olur. Yəni, ***başlanğıc maddələrin və məhsulların kimyəvi potensialları bərabər olduqda proses tarazlıqda olur.*** Əgər proses özbaşına düz istiqamətdə baş verirsə, onda

$$-a\mu_A - b\mu_B + l\mu_L + d\mu_D < 0$$

olar. Buradan

$$a\mu_A + b\mu_B > l\mu_L + d\mu_D \quad (4.95)$$

Yəni, ***kimyəvi reaksiya özbaşına kimyəvi potensialın azalması istiqamətində baş verəcək.***

#### 4.7\*. Aktivliklər üsulu. Standart hal

Bildiyimiz kimi, qaz halında olan maddələrin kimyəvi potensialı sabit temperaturda təzyiqdən (4.90) tənliyi üzrə asılıdır. Burada  $\mu_i^0$  ( $i$  maddəsinin standart kimyəvi potensialı) verilmiş temperaturda və  $P_i=1\text{atm}$  təzyiqdə  $i$  qazının kimyəvi potensialıdır. Başqa sözlə, standart hal kimi verilmiş temperaturda  $P_i=1\text{atm}$  olan hal götürülmüşdür.



Adətən standart halın başqa cür seçilməsi daha əlverişli olur.  $P_i = P x_i$  ifadəsini nəzərə alsaq (P-ümumi təzyiq,  $x_i - i$  qazının qarışıqda mol payıdır) (4.90) tənliyindən alırıq

$$\mu_i = [\mu_i^0 + RT \ln P] + RT \ln x_i = \mu_p^0 + RT \ln x_i \quad (4.96)$$

Bu halda  $i$  qazının təzyiqli qaz qarışığının təzyiqinə bərabər olduğu hal ( $p_i \neq 1 \text{ atm}$ ) standart hal kimi ( $\mu_p^0$ ) götürülmüşdür. Kimyəvi potensial üçün (4.90) və (4.96) tənlikləri ekvivalentdir. Verilmiş halda onların hansından istifadə olunması hansı standart halın seçilməsinin əlverişli olmasından asılıdır.

Lyuis üsuluna görə sabit temperaturda (4.96) tənliyinə görə real qarışıqda 1 mol  $i$  qazı üçün

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (4.97)$$

yaza bilərik. Bildiyimiz kimi, real sistemlərdə qazların uçuculuğunu müxtəlif üsullardan istifadə etməklə hesablamaq olur. Uçuculuğun qiymətinin tapılması qazın kimyəvi potensialının standart hala görə dəyişməsinə müəyyən etməyə imkan verir

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln f_i$$

Əksər hallarda kondensləşmiş fazaların iştirak etdiyi proseslərə baxdıqda uçuculuq əvəzinə **aktivlikdən ( $a$ )** istifadə etmək daha əlverişli olur. Onda (4.97) tənliyindən alırıq

$$\mu_i = \mu_i^{st} + RT \ln a_i \quad (4.98)$$

Burada  $\mu_i^{st} - a_i = 1$  olduqda  $i$  komponentinin kimyəvi potensialıdır. Bu hal standart hal hesab olunur.

(4.96) və (4.98) asılıqlarının formaları analojidir. Ancaq, real məhlullarda mol payını əvəz edən aktivlik ümumi halda mol payına bərabər olmayıb, məhlulda olan bütün maddələrin qatılığının (həmçinin temperatur və təzyiqin) funksiyasıdır ( $a = \gamma x$ ;  $\gamma$  –aktivlik əmsalıdır).

Aktivliyin qiymətinin müəyyənləşdirilməsi standart halın seçilməsi ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə standart hal elə seçilməlidir ki, bu şəraitdə real məhlulun xassələri ideal məhlulun xassələri kimi olsun, aktivlik qatılığa bərabər olsun. Ona görə də müxtəlif tip məhlullar üçün komponentlərin standart halının seçilməsi eyni deyildir. Əsasən **simmetrik və qeyri-simmetrik standart hallardan** istifadə olunur. Simmetrik standart hal qeyri-məhdud həllolmaya malik məhlullarda komponentlərə tətbiq olunur. Bu zaman maddənin təmiz halı standart hal kimi qəbul olunur

$$x_i = 1 \quad \text{olduqda} \quad a_i = 1; \quad \gamma_i = 1 \quad (4.99)$$

$$\mu_i^{st}(T, p) = \mu_i^0(T, p) \quad (4.100)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (4.101)$$

Qeyri-simmetrik standart hal məhdud həllolmaya malik məhlullarda komponentlərə tətbiq olunur. Belə məhlullarda komponentlərin biri həlledici, digəri həllolan maddə (ikinci komponent) olur. Bu halda qəbul olunur ki,

$$x_2 \rightarrow 0 \quad \text{olduqda} \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 1 \quad (4.102)$$

Həlledici üçün, əvvəlki halda olduğu kimi, standart hal təmiz maddənin halı götürülür və kimyəvi potensial (4.101) tənliyi ilə müəyyənləşir. Həllolan maddə üçün  $x_2 \rightarrow 0$  olduqda  $a_2 = x_2$  qəbul edilir və

$$\mu_2^{st}(T, p) = \mu_2^*(T, p) \quad (4.103)$$

$$\mu_2 = \mu_2^*(T, p) + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (4.104)$$

olur. Beləliklə, həllolan maddənin standart kimyəvi potensialı  $-\mu_2^*(T, p)$  hipotetik təmiz maddənin ( $x_2 = 1$ ) kimyəvi potensialıdır ki, burada 2 komponenti sonsuz duru məhlulda malik olduğu parsial molyar energetik xarakteristikalara malik olur.

Struktur nöqtəyi-nəzərindən aydındır ki, simmetrik standart halda standart hal kimi maddə molekulunun elə halı götürülür ki, öz molekulları ilə təmiz maddə üçün xarakter olan koordinasiya əhatə olunmuşdur. İkinci halda standart hal kimi həllolan maddə molekulunun elə halı götürülür ki, həllolan maddə molekulu yalnız həlledici molekulları ilə sonsuz duru məhluldakı koordinasiya əhatə olunmuşdur.

#### 4. 8\*. Parsial termodinamik funksiyalar

Göstərdiyimiz kimi, iki və ya daha çox komponentdən ibarət olan sistemlərdə sistemin istənilən ekstensiv xassəsi (məs, S, V, U, H, G, A və s.) P, T və sistemdəki maddələrin mol sayının funksiyası olur. Ekstensiv xassəni X ilə göstərsək

$$X = f(P, T, n_1, n_2 \dots)$$

X hal funksiyası olduğundan sabit temperatur və təzyiqdə onun tam diferensialı aşağıdakı kimi olar

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{n_{j \neq 1}, P, T} dn_1 + \left( \frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{n_{j \neq 2}, P, T} dn_2 +$$

$$\dots + \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (4.105)$$

$$\left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{X}_i \quad (4.106)$$

işarələməsi aparaq. Burada  $\bar{X}_i$  – *i* komponentinin parsial molyar xassəsi (Lyuis, 1907) adlanır. Onda

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots \quad (4.107)$$

(4.106) tənliyindən görünür ki, *i* komponentinin parsial molyar xassəsi təzyiq, temperatur və digər komponentlərin mol sayı sabit olduqda verilmiş xassənin maddənin mol sayına görə törəməsidir. Başqa sözlə, *i* komponentinin parsial molyar xassəsi sabit təzyiq və temperaturda həcmi çox böyük olan məhlulda 1 mol *i* maddəsi əlavə etdikdə məhlulun verilmiş xassəsinin dəyişməsidir. Fərdi maddələr üçün parsial molyar xassələr maddənin təmiz halda molyar xassəsinə bərabər olur:  $\bar{X}_i^0 = X_i^0$ . Məs., təmiz maddənin parsial molyar həcmi onun molyar həcminə bərabərdir.

Qeyd edək ki, yalnız *G* –*üçün parsial molyar qiymət kimyəvi potensiala bərabərdir*:  $\bar{G}_i = \mu_i$ . *U, H, A* –*nün parsial molyar qiymətləri kimyəvi potensiala bərabər deyil* (parsial təzyiq termodinamik baxımdan parsial kəmiyyət deyil).

Parsial molyar kəmiyyətlərin praktiki əhəmiyyəti ondadır ki, *onlar arasında termodinamiki münasibətlər adi termodinamiki kəmiyyətlər arasında münasibətlər kimidir*. Bunu  $G=H-TS$  ifadəsi üçün göstərək. Bu ifadəni sabit təzyiq və temperaturda *i* komponentinin mol sayına görə differensiallayaq. Onda

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (4.108)$$

(4.106) tənliyini nəzərə alsaq, yaza bilərik

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (4.109)$$

Beləliklə, parsial termodinamiki kəmiyyətlərin köməyi ilə termodinamikanın riyazi aparatını məhlullara tətbiq etmək olar.

#### 4.9. Faza keçidləri. Klauzius - Klapeyron tənliyi

Fərdi maddə əridikdə, qaynadıqda və ya bir polimorf modifikasiyadan digərinə keçdikdə onun kimyəvi tərkibi sabit qalıb faza halı dəyişir. Təmiz fərdi maddənin tarazlıqda olan bir neçə fazasından ibarət olan sistemdə, maddənin tərkibini dəyişmədən bir fazadan digər fazaya keçməsinə **faza keçidi** deyilir. 4.6 bölməsində göstərdik ki, maddə kimyəvi potensialının böyük olduğu fazadan kimyəvi potensialının kiçik olduğu fazaya özbaşına keçir. Müxtəlif fazalarda maddənin kimyəvi potensialları bərabər olduqda maddə bu fazalar arasında tarazlıqda olur. Tarazlıq halında faza çevrilməsi müəyyən temperaturda müşahidə olunur, buna **keçid temperaturu** deyilir. Keçid temperaturu təzyiqdən asılı olaraq dəyişir. Tarazlıq halında tarazlıq temperaturu və tarazlıq təzyiqi arasında müəyyən əlaqə olur.

Bu əlaqəni müəyyən etmək üçün qəbul edək ki, maddənin iki fazası bir-birilə tarazlıqdadır. Onda həmin fazalarda maddənin Gibbs enerjiləri də bərabər olacaq

$$G_1 = G_2$$

Sistemdə temperaturu və təzyiqi sonsuz kiçik dəyişib ( $T+dT$  və  $P+dP$ ) yeni tarazlıq halı alsaq, bu yeni tarazlıq halında da maddənin hər iki fazada Gibbs enerjiləri bərabər olacaq. Əgər bu zaman birinci fazanın Gibbs enerjisinin dəyişməsi  $dG_1$ , ikinci fazanın Gibbs enerjisinin dəyişməsi  $dG_2$  olarsa, onda alarıq

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$

$$\text{Bu tənliklərdən} \quad dG_1 = dG_2$$

$dG = -SdT + VdP$  olduğundan yazı bilərik

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

Burada  $S_1$ ,  $V_1$  - birinci fazanın molyar entropiyası və molyar həcmi ;  $S_2$ ,  $V_2$  - ikinci fazanın molyar entropiyası və molyar həcmidir.

Sonuncu tənlikdən

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dP$$

olduğundan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{V_2 - V_1} \quad (4.110)$$

Bu tənlikdə  $S_2 - S_1 = \Delta S$  faza keçidinin entropiyasıdır. (4.110) tənliyi **Klapeyron tənliyi** adlanır .

Bildiyimiz kimi

$$\Delta_{f.k}S = \frac{\Delta_{f.k}H}{T_{f.k}}$$

(4.110) tənliyini ərimə, qaynama, sublimasiya, polimorf çevrilmə keçidlərinə tətbiq edə bilərik. Müxtəlif proseslər üçün bu tənliyi belə yazmaq olar.

$$\text{Ərimə prosesi} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{ər}H}{T_{ər}(V_{maye} - V_{bərək})} \quad (4.111)$$

$$\text{Qaynama prosesi} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{qay}H}{T_{qay}(V_{bux} - V_{maye})} \quad (4.112)$$

$$\text{Sublimasiya prosesi} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{T_{sub}(V_{bux} - V_{bərək})} \quad (4.113)$$

Qeyd edək ki, (4.112) tənliyini yalnız qaynama prosesinə deyil, istənilən  $maye \leftrightarrow buxar$  tarazlığına tətbiq etmək olar. Bu halda tənlik

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{bux}H}{T_{bux}(V_{bux} - V_{maye})} \quad (4.114)$$

kimi olur. Burada  $\Delta_{bux}H$  buxarlanmanın baş verdiyi  $T_{bux}$  temperaturunda maye maddənin molyar buxarlanma entalpiyasıdır. Aydın ki, (4.112) tənliyi (4.114) tənliyinin xüsusi halıdır.

(4.111)-(4.114) tənliklərini analiz edək. Bildiyimiz kimi, ərimə endotermik prosesdir  $\Delta_{ər}H > 0$ . Onda (4.111) tənliyindən  $\frac{dP}{dT}$  kəmiyyətinin işarəsi maye və bərk fazaların molyar həcmələrinin fərqinin işarəsindən asılıdır. Əksər maddələr üçün  $V_m > V_b$  olur. Onda

$$\frac{dP}{dT} > 0 \quad \text{və ya} \quad \frac{dT}{dP} > 0$$

Yəni, təzyiq artdıqca ərimə temperaturu  $T_{\text{ər}}$  artacaq. Çox az sayda maddələr (məs.,  $H_2O$ , Bi, P-un bəzi modifikasiyaları) üçün  $V_m < V_b$ . Onda  $\frac{dT}{dP} < 0$  olacaq, başqa sözlə, təzyiq artdıqca ərimə temperaturu azalır.

(4.112) tənliyinə baxaq. Həmişə

$$\Delta_{qay}H > 0 \quad \text{və} \quad V_{bux} > V_{maye}$$

Onda

$$\frac{dP}{dT} > 0 \quad \text{və ya} \quad \frac{dT}{dP} > 0$$

Burada  $P$  – maddənin doymuş buxar təzyiqidir (öz mayesi (bərk maddəsi) ilə tarazlıqda olan buxarın təzyiqinə **doymuş buxar təzyiqi** deyilir).

$\frac{dP}{dT} > 0$  tənliyindən görünür ki, maye-buxar tarazlığında temperatur artdıqca doymuş buxar təzyiqi artır.

$\frac{dT}{dP} > 0$  tənliyindən görünür ki, təzyiq artdıqca mayenin qaynama temperaturu artır.

Anoloji mühakimələri (4.113) tənliyinə əsaslanaraq bərk-buxar tarazlığı üçün də demək olar. Qeyd edək ki, bərk -buxar tarazlığı üçün  $\frac{dP}{dT}$  qiyməti maye -buxar tarazlığı üçün  $\frac{dP}{dT}$  qiymətindən böyük olur. Çünki,

$$V_{bux} - V_{maye} \approx V_{bux} - V_{bark}$$

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{\text{ər}}H + \Delta_{bux}H > \Delta_{bux}H$$

Kondensləşmiş faza ilə buxar fazanın tarazlıqlarına ətraflı baxaq.  $V_{bux} \gg V_{maye}$  olduğundan (4.114) tənliyindən

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{bux}H}{T \cdot V_{bux}} = \frac{\Delta_{bux}H \cdot P}{RT^2} \quad (4.115)$$

(qəbul edək ki, buxar faza ideal qaz qanununa tabe olur  $PV_{bux} = RT$ )

(4.115) tənliyindən

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{bux} H}{RT^2} \quad (4.116)$$

və ya

$$d \ln P = \frac{\Delta_{bux} H}{RT^2} dT$$

(4.116) ifadəsi **Klauzius-Klapeyron tənliyi** adlanır.

Qəbul edək ki, faza keçidi entalpiyası temperaturdan asılı deyil və tənliyi inteqrallayaq

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (4.117)$$

Burada B inteqrallama sabitidir. Bu ifadə həm sublimasiya, həm buxarlanma prosesləri üçün doğru olduğundan  $\Delta H$  indeksiz yazılır. Bu tənlikdən istifadə edərək faza keçidi entalpiyasını analitik hesablamaq olar

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.118)$$

(4.117) tənliyində B inteqrallama sabitini müəyyən etmək üçün nəzərə alaq ki, 1atm. təzyiqdə mayelər normal qaynama temperaturunda ( $T_{qay}^0$ ) qaynayırlar. Bu şəraitdə  $P=1\text{atm}$  olduğundan  $\ln P=0$  olur. Onda

$$B = \frac{\Delta_{qay} H^0}{RT_{qay}^0} = \frac{\Delta_{qay} S^0}{R}$$

Onda (4.117) tənliyinə görə

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta_{qay} S^0}{R} \quad (4.119)$$

(4.119) tənliyindən görünür ki,  $\ln P$  və  $\frac{1}{T}$  arasında asılılıq xəttidir. Bu asılılıqların qrafikindən faza keçidinin termodinamik funksiyalarının ( $\Delta_{sub} H$ ,  $\Delta_{bux} H$ ,  $\Delta_{sub} S$ ,  $\Delta_{bux} S$ ) orta qiymətlərini hesablamaq olar.

Çıxarışlarında faza keçidi entalpiyasının temperaturdan asılılığı nəzərə alınmadığına görə (4.117)-(4.119) tənliklərindən kiçik temperatur intervallarında istifadə etmək doğrudur. Böyük temperatur intervallarında (4.116) tənliyini inteqrallayarkən faza keçidi entalpiyasının temperaturdan asılılığını nəzərə almaq lazımdır. Aydındır ki, inteqrallama böhran temperaturuna qədər aparıla bilər. Çünki, bu temperaturdan yuxarıda maye və buxar arasında fərq yox olur.

\*(4.110) tənliyi birinci növ faza keçidlərini təsvir edir. Bu növ keçidlər Gibbs enerjisinin fasiləsiz, onun birinci törəmələrinin (həcm və entropiya) sıçrayışla dəyişməsi ilə xarakterizə olunurlar. İkinci növ faza keçidləri də mövcuddur. Bu növ keçidlərdə Gibbs enerjisi və onun birinci tərtib törəmələri fasiləsiz dəyişir, Gibbs enerjisinin ikinci tərtib törəmələri sıçrayışla dəyişir. Bu keçidlər istilik effekti ilə müşayiət olunmur. Onlarda istilik tutumu dəyişir (istilik tutumunun temperaturdan asılılığı  $\lambda$  şəkilli olur). Birinci növ faza keçidlərindən fərqli olaraq ikinci növ faza keçidi yaxınlığında metastabil hal mümkün deyil. İkinci növ faza keçidləri kristallarda bir simmetriyadan digərinə keçid baş verdikdə, ferromaqnit maddə paramaqnit maddəyə çevrildikdə, metal ifratkeçirici hala keçdikdə və s. müşahidə olunur. Birinci növ faza keçidləri kritik nöqtədə (böhran nöqtəsində) ikinci növ faza keçidləri üçün tipik əlamətlərlə xarakterizə olunurlar.

\* *Məsəl.* 1013 hPa təzyiqdə butanolun qaynama temperaturu  $117,8^{\circ}\text{C}$ -dir. Butanolun buxarlanma istiliyinin  $591,2 \text{ kC/kq}$  olduğunu bilərək 1000 hPa təzyiqdə onun qaynama temperaturunu hesablayın.

*Həlli:* Məsələni həll etmək üçün (4.118) tənliyindən istifadə edirik. Şərtə görə  $T_1 = 117,8 + 273 = 390,8$  ;  $M = 74 \frac{\text{q}}{\text{mol}}$  ;  $\Delta H = 591,2 \frac{\text{kC}}{10^3 \text{q}} \cdot 74 \frac{\text{q}}{\text{mol}} = 43,75 \frac{\text{kC}}{\text{mol}}$  ;  $P_1 = 1013 \text{ hPa}$  ;  $P_2 = 10^3 \text{ hPa}$        $T_2 = ?$

(4.118) tənliyindən

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{P_2}{P_1}} = 390,43 \text{ K} \quad \text{və ya} \quad t_2 = 117,43^{\circ}\text{C}$$



## II HİSSƏ. MƏHLULLARIN, FAZA TARAZLIĞI VƏ KİMYƏVİ TARAZLIĞIN TERMODİNAMİKASI

### V FƏSİL. MƏHLULLAR

#### 5.1. Məhlullar və onların tərkibinin ifadə üsulları

Məhlullar iki və ya daha çox maddədən və onların qarşılıqlı təsir məhsullarından ibarət bircinsli termodinamik davamlı sistemlərdir. Məhlulların tərkibi onların xassələri sıçrayışla dəyişmədən müəyyən həddə qədər fasiləsiz dəyişə bilər.

**Aqreqat hallarına görə məhlullar qaz, maye və bərk halda olurlar.** Qaz məhlullarına havanı misal göstərmək olar. Bərk məhlullara misal olaraq  $Au+Cu$  ərintisini göstərmək olar. Bərk məhlullar üç cür olurlar: əvəz edilmiş, daxil edilmiş və çıxılmış. **Əvəz edilmiş bərk məhlullarda** B elementinin atomları A elementinin kristal qəfəsində A atomlarının yerində yerləşirlər. Başqa sözlə onları əvəz edirlər. Belə məhlulları əmələ gətirən elementlərin atomlarının ölçüləri yaxın, elektron quruluşları oxşar olmalıdır. **Daxil edilmiş bərk məhlullarda** B elementinin atomları A elementinin kristal qəfəsindəki boşluqlarda yerləşirlər. Ona görə də B-nin atomlarının ölçüsü kiçik olmalıdır. **Çıxılmış tipli bərk məhlulları** yalnız mürəkkəb maddələr əmələ gətirirlər. Bu məhlullarda maddənin kristal qəfəsində bəzi atomlar çıxırlar. Məs.,  $FeS$  maddəsində kristal qəfəsdən dəmir atomları çıxıqda  $Fe_{1-x}S$  bərk məhlulları alınır.

Biz aqreqat halı maye olan məhlullara baxacağıq. Ümumiyyətlə, aqreqat halı məhlulun aqreqat halı ilə eyni olan maddəyə həlledici kimi baxılır. Ona görə də maye məhlulu əmələ gətirən maddələrdən biri mayedirsə, ona həlledici kimi baxılır.

Əgər məhlulu əmələ gətirən maddələrdən hər ikisi mayedirsə, onda miqdarı çox olan maddəyə həlledici, miqdarı az olan maddəyə həllolan maddə kimi baxılır. Əgər məhlulu əmələ gətirən maddələrdən biri sudursa, suya həlledici kimi baxılır. Qeyd edək ki, məhlullara aid yazdığımız tənliklərdə həlledici 1, həllolan maddə 2 indeksi ilə göstərilir.

Bərk maddələrin mayelərdə həll olması zamanı bir neçə ardıcıl proses baş verir: **1.** Onun kristal qəfəsi dağılır; **2.** Alınmış hissəciklər solvatlaşır; **3.** Solvatlaşmış hissəciklər məhlulun həcminə diffuziya edərək bərabər paylanırlar.

1 və 3 mərhələləri endotermik, 2 mərhələsi isə ekzotermikdir. Ona görə də ümumi proses onların qiymətlərindən asılı olaraq endotermik və ya ekzotermik ola bilər. Məs., NaCl-un suda həll olması endotermik, NaOH-ın həll olması ekzotermikdir. Ancaq, bildiyimiz kimi sabit temperatur və təzyiqdə o proseslər özbaşına gedə bilər ki, proses üçün  $\Delta G < 0$  olsun. Ekzotermik həllolma proseslərində  $\Delta H < 0$  və  $\Delta S > 0$  (həllolma entropiyası həmişə sıfırdan böyükdür) olduğundan  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  olur və proses özbaşına gedir. Endotermik həllolma proseslərində Proses endotermik olduqda ( $\Delta H < 0$ ) isə  $\Delta S$ -in qiyməti çox böyük, yəni  $\Delta H < T\Delta S$  olduqda  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  olur, ona görə proses özbaşına gedir.

Məlumdur ki, mayelər öz strukturlarına görə qazlar və bərk maddələr arasında aralıq mövqə tuturlar. Qazlarda istilik hərəkəti ilə şərtlənən qüvvələr molekullararası cəzətmə qüvvələrindən daha güclüdür. Ona görə də qaz halı nizamsızdır. Bərk cisimlərdə cəzətmə qüvvələri istilik hərəkəti qüvvələrindən güclüdür. Nəticədə hissəciklər kristal qəfəsin düyünlərində, bir-birindən müəyyən məsafələrdə nizamlı yerləşirlər. Bu hissəciklər irəliləmə və fırlanma hərəkətləri edə bilmirlər, yalnız müəyyən vəziyyət

ətrafında rəqs edə bilirlər. Mayelərdə cəzətmə qüvvələri molekulların istilik rəqsləri ilə şərtlənən qüvvələrlə eyni ölçüdədir. Buna görə də onlar nizamlı strukturun müəyyən elementlərinə malikdirlər. Onlarda hissəciklər rəqs edə, irəliləyə və fırlana bilirlər.

Həllolan maddə hissəcikləri (molekul və ya ionları) həlledici molekulları ilə solvatlaşdıqda *birinci və ikinci solvat təbəqələri* fərqləndirilir. Hissəciyin yaxılığında onunla möhkəm birləşmiş və buna görə də öz sərbəst hərəkətini itirib hissəciklə birlikdə hərəkət edən həlledici molekulları birinci solvat təbəqəsini təşkil edirlər. Hissəcikdən nisbətən uzaqda yerləşən və buna görə də hissəciklə zəif qarşılıqlı təsirdə olan, lakin ümumilikdə həlledicinin strukturuna və məhlulun makroskopik xassələrinə təsir göstərən həlledici molekulları ikinci solvat təbəqəsini təşkil edirlər.

Məhlulların xassələri həllolan maddə və həlledicinin təbiətindən, xarici şəraitdən və məhlulun qatılığından asılıdır. Məhlulların müxtəlif xassələrini və məhlulların iştirak etdiyi müxtəlif prosesləri öyrənərkən qatılığın müəyyən ifadə üsullarından istifadə etmək əlverişli olur. Ona görə də məhlulların qatılığının ifadə üsullarına baxaq. Qatılıq əsasən aşağıdakı üsullarla ifadə olunur.

**1. Kütlə payı** ( $\omega$ ) – verilmiş maddənin kütləsinin məhlulun kütləsinə olan nisbətini ifadə edir. Vahidin hissəsi və ya faizlə verilə bilər.

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{m\grave{a}h}} \quad ; \quad \sum \omega_i = 1 \quad (5.1a)$$

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{m\grave{a}h}} \cdot 100\% \quad ; \quad \sum \omega_i = 100\% \quad (5.1b)$$

**2. Mol payı** ( $x$ ) – verilmiş maddənin mol sayının məhlulda olan maddələrin mol saylarının cəminə olan nisbətini göstərir. Vahidin hissəsi və ya faizlə verilə bilər.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{m\acute{a}h}} \quad ; \quad \sum x_i = 1 \quad (5.2a)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{m\acute{a}h}} \cdot 100\% \quad ; \quad \sum x_i = 100\% \quad (5.2b)$$

Kütlə payı və mol payı ölçüsüz kəmiyyətlərdir.

**3. Molyar qatılıq** ( $c$ ) – həll olan maddənin mol sayının məhlulun həcminə olan nisbətini göstərir

$$c_i = \frac{n_i}{V_{m\acute{a}h}} \quad (5.3)$$

BS-də vahidi  $mol \cdot m^{-3}$  –dir. Ancaq, əlverişli olduğundan praktikada  $mol/l$  vahidindən geniş istifadə olunur (xüsusilə kimyada).

**4. Molyal qatılıq** ( $m$ ) 1 kq həlledicidə həll olan maddənin mol sayına deyilir

$$m_2 = \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{g_1} \quad (5.4)$$

burada  $m_2$  – həll olan maddənin molyal qatılığı ;  $g_1$  və  $g_2$  – həlledici və həll olan maddənin qramlarla kütləsi ;  $M_2$  – həll olan maddənin molyar kütləsi (q/mol). Molyal qatılığın vahidi  $\frac{mol}{kq}$  –dir.

Maddənin verilmiş məhlulu üçün qatılığın müxtəlif ifadələri arasında əlaqələr vardır. Aşağıda kütlə payı ilə verilmiş qatılığın mol payı, molyarlıq və molyallıqla ifadə olunması üçün tənliklər verilmişdir:

$$x_2 = \frac{\omega_2 M_1}{(100 - \omega_2) M_2 + \omega_2 M_1} \cdot 100\% \quad (5.5)$$

$$c_2 = \frac{10\rho\omega_2}{M_2} \quad (5.6)$$

$$m_2 = \frac{1000\omega_2}{M_2(100 - \omega_2)} \quad (5.7)$$

Bu tənliklərdə 1 və 2 indeksləri uyğun olaraq həllediciyə və həllolan maddəyə aiddir;  $x$ - mol payı (faizlə);  $\omega$ - kütlə payı

(faizlə); c- molyar qatılıq ( $\frac{mol}{litr}$ ); m- molyal qatılıq ( $\frac{mol}{1\text{ kq həlledici}}$ );

M- molyar kütlə ( $\frac{q}{mol}$ );  $\rho$ - məhlulun sıxlığıdır ( $\frac{q}{sm^3}$  və ya  $\frac{kq}{litr}$ ).

Qeyd edək ki, (5.3)-(5.7) tənliklərinin formaları bu tənliklərdə iştirak edən kəmiyyətlərin ölçü vahidlərinin seçilməsindən asılıdır. Əgər ölçü vahidləri yuxarıda göstərdiyimizdən fərqlənərsə, onda bu tənliklərə müvafiq əmsallar əlavə olunmalıdır.

Qeyd edək ki, (5.5)-(5.7) tənliklərindən göründüyü kimi, çox duru məhlullarda qatılığın müxtəlif ifadələri bir-birinə düz mütənasib olur.

\*Məhlulu əmələ gətirən maddələrin təmiz halda xassələrini bilərək məhlulun xassələrini müəyyənləşdirmək məsələsi yalnız termodinamik üsulla həll edilə bilmir. Məhlulların fiziki nəzəriyyəsində bu məsələni həll etmək üçün müasir fizikanın bütün imkanlarından istifadə edilsə də hələlik ümumi məhlullar nəzəriyyəsi yaradılmamışdır.

\*Tapşırıq. (5.5)-(5.7) tənliklərini riyazi çıxarın.

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

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

1 litr məhlulda 322 q NaBr həll olduğundan

$$(M(\text{NaBr})=103(\text{q/mol}))$$

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

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

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

Məhlulun 1 l-nin kütləsi  $m = \rho \cdot V = 1,238 \cdot 1 = 1,238 \text{ kq} = 1238 \text{ q}$

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

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

Onda

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

Məhlulun molyal qatılığı 3,41 mol/kq

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

Yuxarıda göstərdik ki, 1 l məhlulda 322 q NaBr və 916 q H<sub>2</sub>O vardır. Ona görə də

$$n(\text{NaBr})=3,13 \text{ mol}$$

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

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

və ya 5,8%.

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

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{m(\text{NaBr})}{m(\text{məh})} = \frac{322}{1238} = 0,26$$

və ya 26%

## 5.2. Məhlulların termodinamikası

Termodinamik baxımdan ideal, sonsuz duru və qeyri-ideal (real) məhlullar fərqləndirilir. Bunlara baxmazdan əvvəl qarışma funksiyası ilə tanış olaq.

Əgər hər-hansı bir termodinamik funksiya (xassə) məhlulda komponentlərin mol payına uyğun olaraq onların təmiz haldakı həmin termodinamik funksiyalarının ( $X_1^0$  və  $X_2^0$ ) cəminə bərabərdirsə, **additiv termodinamik funksiya** adlanır. Yəni, binar məhlullar üçün

$$X_{ad} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (5.8)$$

burada X hər-hansı bir termodinamik funksiya (məs., entalpiya, entropiya, həcm və s.);  $X_1^0$  və  $X_2^0$  – birinci və ikinci komponentin təmiz halda molyar termodinamik funksiyası;  $n_1$  və  $n_2$  – məhlulda birinci və ikinci komponentin mol payıdır.

Məhlulun termodinamik funksiyasının (xassəsinin) additivlikdən kənara çıxması (fərqi)  $\Delta X$  qarışma termodinamik

funksiyası və ya sadəcə **qarışma funksiyası** (xassəsi) adlanır və  $\Delta X^m$  ilə (mix-qarışma) işarə olunur.

$$\Delta X^m = X - X_{ad} \quad (5.9)$$

Adətən qarışma proseslərini qarışma funksiyaları ilə o halda xarakterizə edirlər ki, təmiz komponentlərin və məhlulun aqreqat halları eyni olur və məhlulun xassəsi geniş qatılıq intervalında öyrənilir. İzobar-izotermik və izoxor-izotermik şəraitdə qarışma funksiyalarına baxılır. Kondensləşmiş sistemlər üçün sabit təzyiqdə qarışma funksiyaları daha böyük maraq kəsb edir.

(5.9) tənliyinə uyğun olaraq binar məhlullar üçün molyar qarışma Gibbs enerjisi

$$\Delta G^m = G(P, T, x_2) - x_1 G_1^0(P, T) - x_2 G_2^0(P, T) \quad (5.10)$$

burada “0” yuxarı indeksi kəmiyyətin təmiz komponentə aid olduğunu göstərir. Digər termodinamik xassələr (entalpiya, entropiya, həcm, istilik tutumu və s.) üçün də molyar qarışma funksiyaları (5.10) tənliyinə analojidir.

Qarışma funksiyaları komponentlərin parsial molyar qarışma funksiyaları ( $\Delta \bar{X}_1$  və  $\Delta \bar{X}_2$ ) ilə aşağıdakı kimi əlaqəlidir

$$\Delta X^m = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2 \quad (5.11)$$

Komponentlərin parsial molyar qarışma funksiyaları onların məhluldakı parsial molyar funksiyalarının təmiz haldakı molyar funksiyalara nəzərən dəyişməsidir. Məs., Gibbs enerjisi üçün

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu_i^m = \mu_i - \mu_i^0 \quad (5.12)$$

**İdeal məhlullar.** Adətən o məhlullar ideal adlanırlar ki, onlarda komponentlərin kimyəvi potensialının tərkibdən asılılığı

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (5.13)$$

kimi olsun. Burada  $\mu_i^0(T, P)$  – verilmiş təzyiq və temperaturda təmiz  $i$  komponentinin kimyəvi potensialıdır.

İdeal məhlullarda qarışma entalpiyası və qarışma həcmi sifira, qarışma entropiyası ideal qarışma entropiyasına bərabər olur

$$\Delta H^m = 0 ; \quad \Delta V^m = 0 ;$$

$$\Delta S^m = \sum \Delta S_i^m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5.14)$$

Qarışma Gibbs enerjisi

$$\Delta G^m = -RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5.15)$$

Maye ideal məhlullarda komponentlərin parsial doymuş buxar təzyiqləri Raul qanununa tabe olur.

(5.11) və (5.14) tənliklərindən görünür ki, ideal məhlullar üçün  $\Delta \bar{H}_1 = 0$  ;  $\Delta \bar{H}_2 = 0$  ;  $\Delta \bar{V}_1 = 0$  ;  $\Delta \bar{V}_2 = 0$  ;  $\Delta \bar{S}_1 = -R \ln x_1$  ;  $\Delta \bar{S}_2 = -R \ln x_2$ . Yəni, ideal məhlullarda komponentlərin parsial molyar entalpiya və həcmələrinin dəyişməsi sifira bərabərdir.

Təcrübə göstərir ki, çox az saylı məhlulların xassələri ideal məhlulların xassələrinin tabe olduğu qanunauyğunluqlara tabe olur. İdeal məhlullar qanunlarına daha yaxşı optiki izomerlərin qarışığı tabe olur. İzomerlər qarışığı, fərqi kiçik olan homoloqlar qarışığı ideal məhlul qanunlarına nisbətən yaxşı tabe olurlar.

Göstərdiyimiz kimi, ideal məhlullar əmələ gəldikdə enerji dəyişmələri sifira bərabərdir, yalnız entropiya dəyişikliyi baş verir. Qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərdən təşkil olunmuş sistemin özünü belə aparması yalnız o halda mümkündür ki, hissəciklər arasına bütün qarşılıqlı təsir enerjiləri bərabər olsun. Yəni, ideal məhlullarda eyninövlü hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir enerjisi müxtəlif növlü hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinə bərabər olur. Əgər məhlul A və B maddələrindən əmələ gəlsə, onda:  $E_{A-A} = E_{A-B} = E_{B-B}$ . Həmçinin, ideal məhlulları əmələ gətirən komponentlərin molekullarının həcmələri eyni olur. Beləliklə, ideal məhlullar ideal



qazlardan onların molekulları arasında qarşılıqlı təsirin olması ilə fərqlənir.

**Sonsuz duru məhlullar.** Həll olan maddənin qatılığının çox kiçik olduğu məhlullar **sonsuz duru məhlullar** adlanırlar.

İdeal məhlullar üçün (5.13) tənliyi bütün qatılıq sahələrində ödənilir. Real məhlullarda bu asılılıqlar yalnız çox duru məhlullarda ödənilirlər. Binar məhlullarda  $x_2 \rightarrow 0$  halına baxaq. Belə məhlullarda həllolan 2 maddəsinin molekulları bir-birindən çox uzaqda yerləşdiklərindən bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayacaqlar. Hər bir həllolan maddə molekulu yalnız həlledici 1 molekulları ilə əhatə olunduğundan məhlulda yalnız 1-1 və 1-2 qarşılıqlı təsiri müşahidə olunacaqdır. 2-2 qarşılıqlı təsirinə müşahidə olunmadığı duru məhlullarda məhlula əlavə olunan 2 molekulları praktiki olaraq ətraf ilə eyni qarşılıqlı təsir şəraitinə düşürlər. Bu səbəbdən hər bir əlavə olunan 2 molukulunun sistemin enerjisinə, həcminə və s. parametrlərinə verdiyi əlavə əvvəlki 2 molekulunun verdiyi qədər olur. Ona görə də məhlulun parsial energetik xarakteristikaları dəyişməz qalır və ideal məhlullarda olduğu kimi, komponentlərin kimyəvi potensiallarının qatılıqdan asılılığı entropiya əlavəsi  $R \ln x_i$  ilə müəyyənəlşir. Beləliklə, sonsuz duru məhlullarda, yəni,  $x_2 \rightarrow 0$  olduqda həlledici üçün (5.13) tənliyi ödənilir (1-2 qarşılıqlı təsir sayını 1-1 sayı ilə müqayisədə nəzərə almamaq olar). Həllolan maddə üçün isə

$$\mu_2 = \mu_2^*(T, P) + RT \ln x_2 \quad (5.16)$$

Burada  $\mu_2^*$  təmiz 2 komponentinin kimyəvi potensialına bərabər deyil.  $\mu_2^*$  – təmiz 2 mayesinin hipotetik kimyəvi potensialıdır. Yəni, 2 komponentinin sonsuz duru məhlulda malik

olduğu parsial molyar energetik xassələrə uyğun kimyəvi potensialdır və  $\mu_2^* \neq \mu_2^0$ .

Məhlulda və buxarda komponentlərin kimyəvi potensiallarının bərabərliyindən alırıq ki, sonsuz duru məhlullarda həlledicinin parsial buxar təzyiqi Raul qanununa tabe olur. Həllolan maddə üçün isə

$$\mu_2^*(T, P) + RT \ln x_2 = \mu_2^{0, \text{bux}}(T, P) + RT \ln P_2$$

Buradan

$$P_2 = k_H x_2 \quad (5.17)$$

$k_H$  – Henri sabiti (əmsalı) adlanır. Yəni, həllolan maddə sonsuz duru məhlullarda Henri qanununa tabe olur. Qeyd edək ki, sonsuz duru məhlullarda həlledici üçün ideal məhlullar üçün doğru olan bütün tənliklərdən istifadə etmək olar.

**Qeyri-ideal (real) məhlullar.** Real məhlullarda komponentlərin termodinamik funksiyalarının qatılıqdan asılılığını təsvir etmək üçün aktivlik kəmiyyətindən istifadə olunur (bax: 4.7 bölməsi).

Real məhlulların termodinamikasında məhlullarda molekullararası qarşılıqlı təsirin xarakteri haqqında model təsəvvürlərdən istifadə edirlər. Bu, termodinamik funksiyalar üçün konkret tənliklər və bununla da sistemin tarazlıq halını müəyyənləşdirən parametrlər arasında əlaqəni almağa imkan verir. Müxtəlif modellərdən istifadə olunması həm məhlulların termodinamik xassələrini hesablamağa, həm də məhlulların xassələrinin modellərdən fərqlənməsinin səbəbi haqqında fikir söyləməyə imkan verir.

Məhlulları tədqiq etdikdə *requlyar* və *atermal məhlullar* modelindən daha geniş istifadə olunur. Requlyar məhlul termini elmə Gildebrand tərəfindən daxil edilmişdir. **Requlyar məhlullar** o məhlullara deyilir ki, onlarda qarışma həcmi sıfırdır, qarışma

entropiyası ideal məhlullardakı kimidir, ideallıqdan bütün kənarçıxmalar qarışma entalpiyası ilə şərtlənir:

$$\Delta H^m \neq 0 ; \quad \Delta V^m = 0 ;$$

$$\Delta S^m = \sum \Delta S_i^m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5.18)$$

Belə xassələrə ölçüləri yaxın olan qeyri-polyar assosiasiya olunmayan mayələrin məhlulları malikdirlər.

**Atermal məhlullarda** qarışma entalpiyası sıfıra bərabərdir

$$\Delta H^m = 0 ; \quad \Delta V^m = 0 ;$$

$$\Delta S^m \neq -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5.19)$$

Molekullarının kimyəvi təbiəti yaxın olan, ölçüləri xeyli fərqlənən maddələrin məhlulları öz termodinamik xassələrinə görə bu məhlullara yaxındırlar. Məs., adi kiçik molekuldu həlledicilərdə irimolekuldu maddələrin məhlulları.

\*Real məhlulların termodinamik xassələrini öyrəndikdə aktivlik, qarışma funksiyalarından əlavə izafi termodinamik funksiyalardan da geniş istifadə olunur. Verilmiş məhlul ilə həmin qatılıqlı ideal məhlulun qarışma funksiyaları fərqi izafi termodinamik funksiyalar  $X^E$  (excess-əlavə, izafi) adlanır

$$X^E = \Delta X^m(T, P, x_1, x_2) - \Delta X_{id}^m(T, P, x_1, x_2)$$

Real məhlulun ideallıqdan *müsbət* və ya *mənfi kənara çıxması* həmin məhlul üçün izafi Gibbs enerjisinin  $G^E$  işarəsinə görə müəyyən edilir.

### 5.3. Məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqi. Raul qanunu

Məhlulların termodinamiki xassələrini xarakterizə etdikdə buxar fazada komponentlərin termodinamiki xassələrindən geniş istifadə olunur. Bildiyimiz kimi, əgər maye və buxar tarazlıqdadırsa, onda verilmiş komponentin maye və buxar fazalardakı kimyəvi potensialları bir-birinə bərabər olur

$$\mu_i^m = \mu_i^{bux} = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (5.20)$$

Burada  $P_i$  – buxar fazada  $i$  komponentinin parsial təzyiqidir.

Qazlar üçün ümumi təzyiq onu təşkil edən komponentlərin parsial təzyiqləri  $P_i$  cəminə bərabər olur

$$P = \sum P_i \quad (5.21)$$

Parsial təzyiqləri ayrılıqda ölçmək mümkün deyil, onlar ümumi təzyiqdən hesablanır

$$P_i = y_i P \quad (5.22)$$

Burada  $y_i$  – buxar fazada  $i$  komponentinin mol payıdır.

Mayelər üzərində doymuş buxar təzyiqini ölçməklə Raul mühüm bir qanun müəyyən etmişdir. Sabit temperaturda həlledicinin buxar fazadakı parsial təzyiqi onun məhluldakı mol payı ilə düz mütənasibdir

$$P_1 = kx_1$$

Burada  $x_1$  – maye fazada həlledicinin mol payı;  $k$  – mütənasiblik əmsalındır.  $x_1=1$  olduqda bu tənliyə görə  $P_1 = P_1^0$  olduğundan ( $P_1^0$  təmiz həlledici üzərində doymuş buxar təzyiqi)  $k = P_1^0$ . Onda Raul qanununu belə yazı bilərik

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad (5.23)$$

Yəni, *sabit temperaturda məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqi həmin temperaturda təmiz həlledicinin doymuş buxar təzyiqi  $P_1^0$  ilə maye məhlulda həlledicinin mol payı  $x_1$  hasilinə bərabərdir.*

Əgər məhlul 2 komponentdən ibarət olarsa, onda  $x_1 = 1 - x_2$  olar. (5.23)-də bunu nəzərə alsaq, Raul qanunu üçün digər ifadə alırıq

$$P_1 = P_1^0(1 - x_2); \quad P_1^0 x_2 = P_1^0 - P_1$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \quad (5.24)$$

*Məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması məhlulda ikinci komponentin mol payına bərabərdir.*

Qeyd edək ki, birinci komponent üçün Raul qanunu bütün qatılıq sahələrində ödənilərsə, onda ikinci komponent üçün də Raul qanunu bütün qatılıq sahələrində ödənilir. Bunu Gİbbs-Dügem tənliyi ilə isbat etmək olar. Həmçinin, *ideal məhlullarda qeyri məhdud həllolma vacib şərtidir və hər iki komponent bütün qatılıq sahələrində Raul qanununa tabe olurlar.*

İdeal məhlullar üzərində ümumi doymuş buxar təzyiqinin məhlulun tərkibindən asılılığını müəyyən edək. İki komponentli məhlullar üçün

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 (1 - x_2) + P_2^0 x_2$$

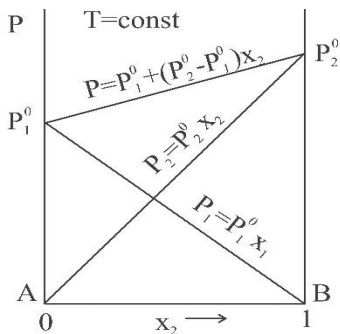
$$P = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2 \quad (5.25)$$

İdeal məhlullarda *buxar fazada ümumi təzyiq maye fazada ikinci komponentin mol payından xətti asılıdır.*

Bəzi hallarda maye faza ideal olsa da buxar faza ideal olmur. Bu hallarda təzyiq uçuculuqla əvəz edilir və Raul qanunu aşağıdakı kimi yazılır

$$f_1 = f_1^0 x_1; \quad \frac{f_1^0 - f_1}{f_1^0} = x_2 \quad (5.26)$$

İdeal məhlullar üçün komponentlərin parsial təzyiqinin və ümumi təzyiqin maye məhlulun tərkibindən asılılıq diaqramı şəkil 5.1-dəki kimi olur.



**Şəkil 5.1.** İdeal məhlulda ümumi və parsial buxar təzyiqlərinin mayenin tərkibindən asılılığı

Məhlul üzərindəki buxar təzyiqinin buxarın tərkibindən asılılığına baxaq. (5.22) tənliyinə görə

$$P_2 = P y_2 ; \quad y_2 = \frac{P_2}{P}$$

Sonuncu tənlikdə  $P_2 = P_2^0 x_2$  və (5.25) tənliklərini nəzərə alaq. Onda

$$y_2 = \frac{P_2^0 x_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2} \quad (5.27)$$

Tənliyin məxrəc və surətini  $P_1^0$  -a bölək və

$$\frac{P_2^0}{P_1^0} = a \quad (5.28)$$

ilə işarə edək. Onda alarıq

$$y_2 = \frac{a x_2}{1 + (a-1) x_2} \quad (5.29)$$

(5.29)-dan  $x_2$  -ni tapaq

$y_2 + a x_2 y_2 - x_2 y_2 = a x_2 \Rightarrow y_2 = x_2 (a - a y_2 + y_2)$   
olduğundan

$$x_2 = \frac{y_2}{a - (a-1) y_2} \quad (5.30)$$

(5.30) tənliyini (5.25)-də nəzərə alaq

$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) y_2}{a - (a-1) y_2} \quad (5.31)$$

və ya

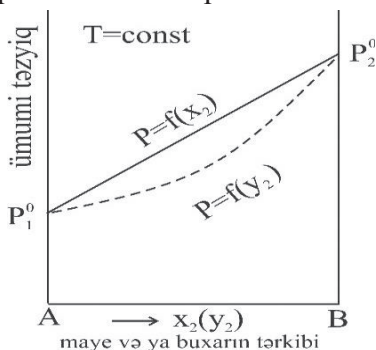
$$P = \frac{P_2^0}{a - (a-1) y_2} \quad (5.31a)$$

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_2^0 - (P_2^0 - P_1^0) y_2} \quad (5.31b)$$

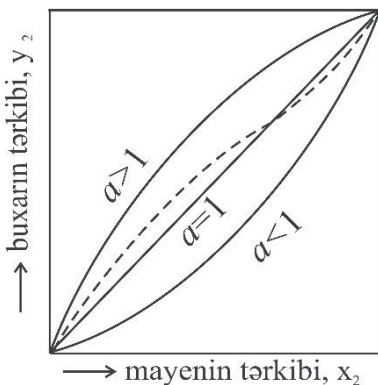
(5.30) tənliyindən görünür ki, verilmiş komponentlərin maye və buxar fazalarda mol payları yalnız  $a=1$  (yəni,  $P_1^0 = P_2^0$ ) olduqda bərabər olur. Həmçinin, buxarın ümumi təzyiqi mayenin tərkibindən xətti asılı olduğu halda (bax 5.25 tənliyi) (5.31)-dən

görünür ki, buxarın ümumi təzyiqi buxarın tərkibindən xətti asılı olmur.

Ümumi təzyiqin maye və buxar fazalarının tərkibindən (şək.5.2) və buxar fazanın tərkibinin maye fazanın tərkibindən (şək.5.3) asılılıq diaqramlarına baxaq



**Şəkil 5.2.** İdeal binar məhlulun ümumi buxar təzyiqinin məhlulun və buxarın tərkibindən asılılığı



**Şəkil 5.3.** Binar məhlullarda maye və doymuş buxarın tərkibləri arasında asılılıq

Şəkil 5.2-də yuxarıdakı xətt ümumi təzyiqin mayenin tərkibindən, aşağıdakı (qırıq) xətt ümumi təzyiqin buxarın

tərkibindən asılılığını göstərir. Yuxarıdakı xətt *maye xətti*, aşağıdakı *buxar xətti* adlanır. Maye xəttindən yuxarıda sistem maye halda, buxar xəttindən aşağıda buxar halda olur. Bu xətlər arasında sistem heterogen olub, maye və buxar fazalardan ibarətdir. Verilmiş ümumi təzyiqdə tarazlıqda olan maye və buxarın tərkibini müəyyən etmək üçün həmin təzyiqdə absisə paralel çəkilir. Paralelin maye xəttini kəsdiyi nöqtə mayenin, buxar xəttini kəsdiyi nöqtə buxarın tərkibini göstərir.

Şəkil 5.3-də  $a$  kəmiyyətinin müxtəlif qiymətləri üçün buxarın tərkibinin mayenin tərkibindən asılılığı verilmişdir (qırıq xətt real məhlula aiddir). (5.29) tənliyi bu asılılıqları izah edir.  $a > 1$  olduqda ( $P_2^0 > P_1^0$ )  $y_2 > x_2$ ;  $a = 1$  olduqda ( $P_2^0 = P_1^0$ )  $y_2 = x_2$ ;  $a < 1$  olduqda ( $P_2^0 < P_1^0$ )  $y_2 < x_2$  olur.

\* *Məsələ.* 25°C temperaturda 720 q suda 45q qlükoza həll edilmişdir. 25°C-də suyun buxar təzyiqinin 3167 Pa olduğunu bilərək verilmiş məhlulun buxar təzyiqini hesablayın.  $M(C_6H_{12}O_6)=180$ q/mol

*Həlli:* Məhlulda qlükozanın mol payını hesablayaq

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{45/180}{\frac{720}{18} + \frac{45}{180}} = \frac{0,25}{40+0,25} = 0,0062$$

Raul qanununa görə  $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2$

Buradan  $P_1 = P_1^0 - x_2 P_1^0 = P_1^0 (1 - x_2)$

Onda  $P_1 = 3167 (1 - 0,0062) = 3147$ Pa

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

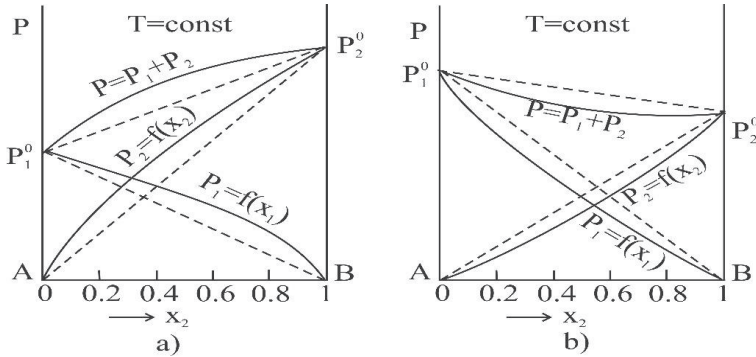
#### 5.4. Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarəxıxmalar

Real məhlullar (ideal olmayan) Raul qanununa tabe olmur. Belə məhlullarda həm komponentlərin parsial buxar təzyiqləri, həm də məhlul üzərindəki ümumi buxar təzyiqi



məhlulun tərkibindən asılı olaraq xətti dəyişmir. Əgər təcrübədə ölçülmüş məhlul üzərindəki ümumi doymuş buxar təzyiqi eyni tərkibli ideal məhlul üçün Raul qanununa əsasən hesablanmış ümumi buxar təzyiqindən böyük olarsa, buna Raul qanunundan **müsbət kənaraxıxma** deyilir. Əgər təcrübədə təyin edilmiş məhlul üzərindəki ümumi doymuş buxar təzyiqi eyni tərkibli ideal məhlul üçün Raul qanununa əsasən hesablanmış ümumi buxar təzyiqindən kiçik olarsa, buna Raul qanunundan **mənfi kənaraxıxma** deyilir.

Binar məhlullarda Raul qanunundan müsbət və mənfi kənaraxıxmaların təzyiq-tərkib diaqramları (kənaraxıxmalar kiçik olduqda) uyğun olaraq şəkil 5.4 a, b-də göstərilmişdir.

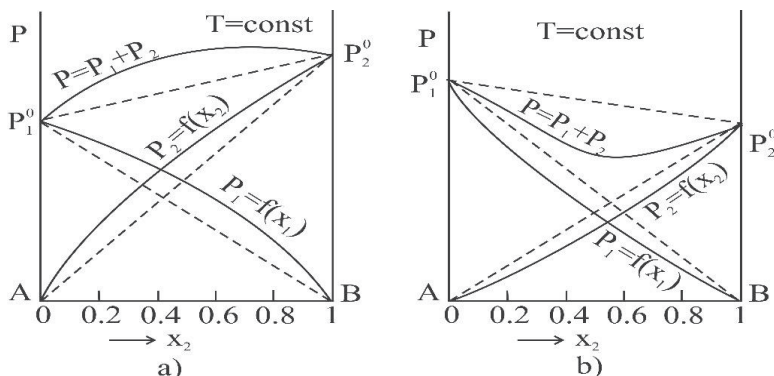


**Şəkil 5.4.** Binar məhlullarda Raul qanunundan kiçik kənaraxıxmalar: a) müsbət kənaraxıxma; b) mənfi kənaraxıxma. Qırıq xətlər ideal məhlullara aiddir.

Göründüyü kimi, bu sistemlərdə ümumi doymuş buxar təzyiqi mayenin tərkibindən asılı olaraq monoton dəyişir. Məhlulların ideal və ya real olmasından asılı olmayaraq, kiçik qatılıqlarda (sonsuz duru məhlullarda) **həllədicinin parsial buxar təzyiqinin tərkibdən asılılığı Raul qanununa, həllolan maddənin parsial buxar təzyiqi isə Henri qanununa** tabe olur (Henri

*qanunu – həllolan maddənin məhlul üzərindəki buxar təzyiqi onun məhluldakı mol payı ilə düz mütənasibdir  $P_2 = k_H x_2$  ( $k_H \neq P_2^0$ )).*

Əgər Raul qanunundan müsbət kənarçıxma əsaslı surətdə böyük olarsa, onda ümumi buxar təzyiqinin tərkibdən asılılıq əyrisində maksimum, mənfi kənarçıxma böyük olduqda isə ümumi buxar təzyiqinin tərkibdən asılılıq əyrisində minimum müşahidə olunur (şəkil 5.5 a, b).



**Şəkil 5.5.** Binar məhlullarda Raul qanunundan əsaslı (böyük) kənarçıxmalar: a) müsbət kənarçıxma; b) mənfi kənarçıxma. Qırıq xətlər ideal məhlullara aiddir.

Təmiz komponentlərin doymuş buxar təzyiqləri *bir-birinə yaxın olduqca* parsial təzyiqlərin Raul qanunundan müsbət və ya mənfi kənarçıxmaları ümumi buxar təzyiqi əyrisində *ekstremumun* əmələ gəlməsinə səbəb olur. Raul qanunundan *müsbət kənarçıxma kəskin böyük* olduqda isə *mayələrin təbəqələşməsi* baş verir.

Real məhlullarda Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarçıxmalar müxtəlif faktorlarla əlaqədardır. Əgər məhlulda eyni növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi müxtəlif

növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisindən böyük olarsa, onda məhlulda molekulların maye fazadan qaz fazasına keçməsi asanlaşır və Raul qanunundan **müsbət kənarçıxma** müşahidə olunur. Əgər məhlulda müxtəlif növ molekullar arasında qarşılıqlı cazibə (solvatlaşma, hidrogen rabitəsinin yaranması, kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi) güclü olarsa, onda molekulların qaz fazasına keçməsi çətinləşir və Raul qanunundan **mənfi kənarçıxma** müşahidə olunur.

Real məhlul əmələ gəldikdə, **ideal məhlullarda olduğu kimi**  $\Delta G^m < 0$ ,  $\Delta S^m > 0$  olur. Lakin,  $\Delta G^m$  və  $\Delta S^m$  kəmiyyətlərinin  $P$ ,  $T$  və tərkibdən asılılığı ideal məhlullardan fərqli olaraq daha mürəkkəb olur. Real məhlullar əmələ gəldikdə, adətən, istiliyin ayrılması və ya udulması, həcmə və istilik tutumunun dəyişməsi müşahidə olunur. Ona görə də ideal məhlullardan fərqli olaraq real məhlullar əmələ gəldikdə çox vaxt istilik effekti və həcm dəyişikliyi müşahidə olunur

$$\Delta H^m \neq 0 \quad \text{və} \quad \Delta V^m \neq 0$$

Bildiyimiz kimi, molekullararası rabitənin qırılması enerji udulması, molekullar arasında rabitənin yaranması enerji ayrılması ilə müşayiət olunur. Həmçinin mayelərdə molekullararası rabitələr güclü olduqca molekullar daha sıx yerləşəcəklər və sistemin həcmi kiçik olacaqdır. Məhlul əmələ gəldikdə eyni növlü molekullar arasında rabitələr qırılır, müxtəlif növ molekullar arasında rabitələr yaranır. Ona görə də eyni növlü molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri mütləq qiymətə müxtəlif növlü molekullar arasında qarşılıqlı təsir enerjisindən böyük olarsa, onda məhlulun əmələ gəlməsi üçün istilik sərf etmək lazımdır (yəni, istilik udulacaqdır) və məhlul əmələ gəldikdə həcm artacaqdır. Başqa sözlə,

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

olduqda *Raul qanunundan müsbət kənarəçixmə müşahidə olunur və qarışma istiliyi müsbət olur, həcm artması baş verir*

$$\Delta H^m > 0 \quad \text{və} \quad \Delta V^m > 0 \quad (5.32)$$

Yuxarıdakı mühakiməyə analogi olaraq göstərə bilirik ki,

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

olduqda *Raul qanunundan mənfi kənarəçixmə müşahidə olunur və qarışma istiliyi mənfi olur, həcm azalması baş verir*

$$\Delta H^m < 0 \quad \text{və} \quad \Delta V^m < 0 \quad (5.33)$$

Beləliklə, *ümumi halda Raul qanunundan kənarəçixmələr ilə mayelərin qarışma istiliklərinin və həcm dəyişmələrinin işarələri üst-üstə düşməlidir.*

Əgər Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarəçixmələrə səbəb olan amillər məhlulda eyni zamanda təsir göstərsə, bu zaman eyni sistemdə qatılığın dəyişməsi ilə ideallıqdan həm müsbət, həm də mənfi kənarəçixmə müşahidə oluna bilər. Məs., piridin-su sistemində 79°C-də piridin məhlulda mol hissəsinin 0-0,59 qiymətlərində ideallıqdan müsbət kənarəçixmə, böyük qatılıqlarında isə mənfi kənarəçixmə müşahidə olunur. Ona görə də belə sistemdə qarışma istiliyinin işarəsinin dəyişməsi də müşahidə olunur. Piridin mol hissəsi 0,59 olduqda isə istilik effekti və həcm dəyişməsi müşahidə olunmur.

Deyilənlərdən aydın olur ki, komponentlərdən müəyyən qatılıqda məhlul əmələ gəldikdə Raul qanunundan kənarəçixmənin və ya qarışma istiliyinin müşahidə olunmaması komponentlərin qarışması zamanı ideal məhlulun əmələ gəlməsini sübut etmir. Bunun üçün məhlul geniş qatılıq sahəsində öyrənilməlidir.

Məhlul əmələ gəldikdə məhlulun komponentlərinin hissəciklərinin orta ölçüsünün dəyişməsi mümkündür. Mayelərin

çoxu ayrı-ayrı molekullardan deyil, daha iri hissəciklərdən–assosiatlardan təşkil olunmuşdur. Məsələn, sirkə turşusu  $(CH_3COOH)_2$ , flüorid turşusu  $(HF)_6$ , su  $(H_2O)_n$  ( $n>1$ ) assosiatlarından təşkil olunmuşdur. Belə assosiatlar hidrogen rabitəsi hesabına yaranır. Məhlul əmələ gəldikdə assosiatlar əmələ gələ və ya dağıla bilər ki, bunun nəticəsində hissəciklərin ölçüsü dəyişər. Əgər məhlul əmələ gəldikdə hissəciklərin ölçüsü azalarsa, onda ideallıqdan müsbət kənarəçixmə müşahidə olunur. Əgər məhlul əmələ gəldikdə hissəciklərin ölçüsü artarsa, onda ideallıqdan mənfi kənarəçixmə müşahidə olunur.

\*Müsbət kənarəçixmanın olması onu göstərir ki, məhlulun əmələ gəlməsi requlyar məhlulə nəzərən daha çətin baş verir. Ona görə də kəskin müsbət kənarəçixmalarda mayelərin təbəqələşməsi baş verir. Mənfi kənarəçixma baş verən məhlullar requlyar məhlullara nəzərən daha asan əmələ gəlirlər. Bu onu göstərir ki, onlarda məhlulun əmələ gəlməsinə asanlaşdırıcı əlavə səbəblər mövcud olur.

\*Raul qanunundan müsbət kənarəçixmada aktivlik əmsalı  $\gamma > 1$ , mənfi kənarəçixmada  $\gamma < 1$  olur.

## 5.5. Qazların mayelərdə həll olması. Henri qanunu

Bildiyimiz kimi, qazlar mayelərdə məhdud həll olurlar. Bu zaman qazın məhlulu ilə təmasda olan buxar fazada həm mayenin buxarları, həm də qaz halında olan maddə olur. Mayenin uçuculuğunun çox kiçik olduğu temperaturlarda buxar fazanın tərkibinin yalnız (praktik olaraq) həll olan qazın molekullarından təşkil olunduğunu demək olar.

Qazların mayelərdə həll olması həll olan qazın və həlledicinin təbiəti, qazın parsial təzyiqi, temperatur və məhlulda müxtəlif maddələrin, o cümlədən elektrolitlərin olmasından asılıdır.

Qazların mayelərdə həll olmasına təzyiqin təsiri Henri tərəfindən tədqiq olunub. Əgər qaz həlledici ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olmur, onda qazın mayədə həll olması Henri qanununa tabe olur. İdeal məhlullar üçün Henri qanunu belədir: ***Sabit temperaturda qazın qaz fazasındakı parsial təzyiqinin onun maye fazasındakı qatılığına nisbəti sabit kəmiyyətdir.*** Əgər həll olan maddəni 2 ilə işarə etdiyimizi nəzərə alsaq

$$\frac{P_2}{c_2} = 1/k_H \quad \text{və ya} \quad c_2 = k_H P_2 \quad (5.34)$$

$k_H$  – ***Henri sabiti*** və ya ***qazın həll olma əmsalı*** adlanır. (5.34) tənliyindən görünür ki,  $P_2=1$ atm olduqda

$$k_H = c_2 \quad (5.35)$$

Yəni,  $k_H$  – ***Henri sabiti verilmiş sabit temperaturda qazın təzyiqi 1atm olduqda mayenin vahid həcmində həll olan qazın mol sayına bərabərdir.***  $k_H$  həll olan qazın təzyiqindən asılı olmayıb temperaturdan, qaz və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Əgər qaz mayədə həll olduqda assosasiya və ya dissosasiya edərsə, tənliklər başqa cür yazılmalıdır. Yüksək təzyiqlərdə qazın mayelərdə həll olması Henri qanununa tabe olmur.

Duru məhlullarda qatılığın ifadələri bir-birinə mütənəsib olduğundan Henri qanununu termodinamiki yolla isbat etmək olar. Fərz edək ki, qapalı qabda ( $T=\text{const}$ ) qaz maye ilə təmasdadır. Müəyyən vaxtdan sonra qaz və qazın mayədə məhlulu arasında tarazlıq yaranacaq. Tarazlıq halında qazın hər iki fazadakı kimyəvi potensialları bərabərləşəcək

$$\mu_2(\text{qaz}) = \mu_2(\text{maye})$$

Onda

$$\mu_{2,\text{qaz}}^0 + RT \ln P_2 = \mu_{2,\text{maye}}^0 + RT \ln c_2$$

Buradan

$$\ln \frac{c_2}{P_2} = \frac{\mu_{2,\text{qaz}}^0 - \mu_{2,\text{maye}}^0}{RT}$$

və ya

$$\frac{c_2}{P_2} = e^{\frac{\mu_{2,qaz}^0 - \mu_{2,maye}^0}{RT}} = f(T) \quad (5.36)$$

$T = \text{const}$  olanda tənliyin sağ tərəfi sabitdir. Onu  $k_H$  ilə işarə etsək, alarıq

$$\frac{c_2}{P_2} = k_H \quad (5.37)$$

Henri qanunu əsasən duru məhlullar üçün, yəni qazın kiçik təzyiqlərində ödənilir. Bundan əlavə, bu qanun həllolma zamanı qaz öz molekul kütləsini dəyişmədikdə, yəni həllolma zamanı həlledici ilə reaksiyaya girmədikdə və ya həllolma zamanı assosiasiya və ya dissosiasiya etmədikdə ödənilir. Məs., ammoniyak  $NH_3$  suda həll olduqda su ilə reaksiyaya girir, hidrogen xlorid  $HCl$  suda həll olduqda dissosiasiya edir. Ona görə də bu qazların suda həll olması Henri qanununa tabe olmur.

Qazların mayelərdə həll olmasına temperaturun təsirini müəyyən etmək üçün Klauzius –Klaperyon tənliyinə baxaq

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (5.38)$$

Burada  $\Delta H$  –qazın doymuş məhlulda (diferensial) həllolma entalpiyasıdır. Bu tənliyi iki temperatur üçün yazmaq

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H}{RT_1} + \text{const} \quad ; \quad \ln P_2 = -\frac{\Delta H}{RT_2} + \text{const}$$

Qəbul edək ki, verilmiş temperatur intervalında  $\Delta H$  sabitdir və  $T_1 < T_2$ . Onda bu tənliklərdən

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.39)$$

Qazların suda həll olması ekzotermik prosesdir  $\Delta H < 0$ .

Bunları nəzərə alsaq, sonuncu tənlikdə sağ tərəf sıfırdan kiçik olur. Onda

$$\ln \frac{P_2}{P_1} < 0 \quad ; \quad P_2 < P_1$$

alınır. Başqa sözlə, *temperatur artdıqca qazların mayelərdə həll olması azalır.*

Qazların mayelərdə həll olması mayədə üçüncü komponentin olmasından da asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, xlor qazının təmiz suda həllolması NaCl məhlulunda həllolmasından böyükdür. Riyazi olaraq bunu aşağıdakı tənliklə vermək olar

$$\ln \frac{x_0}{x} = K \cdot c \quad (5.40)$$

Burada  $x_0$  – verilən qazın təmiz mayədə həll olması,  $x$ - c qatılıqlı elektrolit məhlulunda həllolmasıdır.  $c$ - elektrolitin qatılığıdır. (5.40) tənliyi *Seçenov qaydasını* ifadə edir. Bu tənliyinə görə məhlulda elektrolitin qatılığı ( $c$ ) artdıqca elektrolit məhlulunda qazın həllolması ( $x$ ) azalır.

Qeyd edək ki, ideal qaz qarışığının mayədə həll olması Dalton qanununa tabe olur. Bu qanuna görə verilmiş qazın həll olması ümumi təzyiqdən deyil, həmin qazın parsial təzyiqindən asılıdır

$$c_i = k_{H,i} P_i \quad (5.41)$$

$c_i$  –  $i$  qazının məhlulda qatılığı,  $P_i$  –  $i$  qazının parsial təzyiqi,  $k_{H,i}$  –  $i$  qazına görə Henri sabitidir.

\*Qeyd etmək lazımdır ki, hətta ideal məhlullarda qazların həllolma istiliyi sıfırdan fərqlidir. Bu halda istilik ayrılır və onun miqdarı kondensləşmə istiliyinə bərabərdir. Ümumiyyətlə, nəzərə almaq lazımdır ki, qazların mayelərdə həll olmasını iki mərhələyə bölə bilərik: əvvəlcə qaz mayeyə kondensləşir, iki maye qarışır.

\*Həllolma prosesində istilik ayrıldığından mayelərdə qazların həllolması temperatur artdıqca azalır. Ancaq, kifayət qədər istisnalar vardır. Məs., maye ammoniyak, əridilmiş gümüş, bir çox üzvi maddələr və s.

\*Reaksiyaya girməyən qazların mayelərdə həll olması həlledici və qaz molekulları arasında molekullararası cəzb etmə qüvvələri ilə şərtlənir. Otaq temperaturunda həlledicilərdə qazların həll olması və onların qaynama temperaturu arasında yaxşı uyğunluq müşahidə olunur. Qaynama temperaturu



aşağı olan maddələr (He, Ne, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> və s.) zəif molekullarası cəzətməyə malikdirlər və ona görə də mayelərdə az həll olurlar.

## 5.6. Bərk maddələrin mayelərdə həll olması. Şreder tənliyi

Bərk maddələrin mayelərdə həll olması həlledicinin və bərk maddənin təbiətindən, həlledicidə müxtəlif maddələrin (xüsusilə də elektolit) olmasından və temperaturdan asılıdır. Bərk maddələrin mayelərdə həll olması aşağı və orta təzyiqlərdə (praktiki olaraq) təzyiqdən asılı deyil. Bəzən elə hallar olur ki, bərk maddələrin mayelərdə həll olması həlledicinin təbiətindən asılı olmur. Müxtəlif bərk maddələrin müxtəlif həlledicilərdə həll olması üçün müəyyən qanunauyğunluqlar verilsə də, ümumi halda həll olmanın qanunları yoxdur. Bu, mayelerin quruluşu haqqında universal nəzəriyyənin olmaması ilə əlaqəlidir. Adətən praktikada *oxşar maddələr bir-birində yaxşı həll olur* qanunauyğunluğundan istifadə olunur. Yəni, polyar maddələr polyar həlledicilərdə, qeyri-polyar maddələr qeyri-polyar həlledicilərdə yaxşı həll olur.

Artıq miqdarda götürülmüş bərk maddə həllediciyə əlavə edildikdə maddənin bir hissəsi həll olmayıb, məhlul və bərk maddə arasında tarazlıq yaranırsa, belə məhlullara *doymuş məhlullar* deyilir. Həll olan maddənin doymuş məhluldakı qatılığı həmin maddənin verilmiş həlledicidəki *həll olması* adlanır və s hərfi ilə işarə olunur. Praktikada adətən həllolma əmsalından istifadə olunur. Verilmiş temperaturda 1 litr həlledicidə həll olaraq doymuş məhlul əmələ gətirən maddənin qramlarla kütləsinə həmin *maddənin həllolma əmsalı* deyilir. Şəkil 5.6-da müxtəlif bərk maddələrin həllolma əmsalının temperaturdan asılılığı

verilib. Bu asılılıqları vəsfi olaraq Le-Şatilye-Braun prinsipinə görə izah etmək olar.

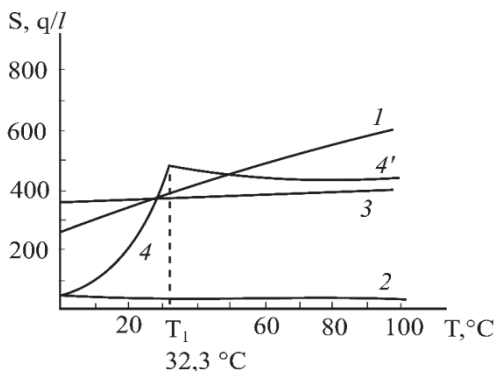
Bildiyimiz kimi, bərk maddələrin mayelərdə həll olmasını 3 mərhələyə bölmək olar:

- 1) kristal qəfəsinin dağılması  $\Delta H_{kr} > 0$ ;
- 2) hissəciklərin solvatlaşması  $\Delta H_{sol} < 0$ ;
- 3) solvatlaşmış hissəciklərin məhlulun həcminə diffuziyası.

Üçüncü mərhələnin istilik effekti kiçikdir və onu nəzərə almamaq olar. Ona görə də

$$\Delta H_{h/o} = \Delta H_{kr} + \Delta H_{sol} \quad (5.42)$$

Əgər  $|\Delta H_{kr}| > |\Delta H_{sol}|$  olarsa, onda  $\Delta H_{h/o} > 0$  olur (məs., KCl üçün), yəni həllolma istiliyi müsbət olur, bu halda Le-Şatilye-Braun prinsipinə görə temperaturun artması ilə həllolma artacaqdır. Əks halda, yəni  $|\Delta H_{kr}| < |\Delta H_{sol}|$  olduqda  $\Delta H_{h/o} < 0$  olar (məs.,  $CaC_2O_4$  üçün), belə halda həmin prinsipə görə temperaturun artması ilə həllolma azalacaqdır.



**Şəkil 5.6.** Bəzi duzların suda həll olma əyriləri:  
1-KCl; 2- $CaC_2O_4$ ; 3-NaCl; 4- $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ; 4' -  $Na_2SO_4$

Əgər  $|\Delta H_{kr}| \approx |\Delta H_{sol}|$  olarsa, onda  $\Delta H_{h/o} \approx 0$  olar (məs.,  $NaCl$  üçün), belə halda isə həllolma temperaturdan praktiki olaraq asılı olmur.

Temperatur artdıqca kristalhidratlarda hidratlaşma dərəcəsi dəyişdiyindən onların həllolma əyriləri qırılmaya məruz qalır.  $T_1$  temperaturunda  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  kristalhidratı kristallaşma suyunu itirir. Ona görə də həllolma əyrisi  $T_1$  temperaturuna qədər kristalhidratın həll olmasına,  $T_1$  temperaturundan sonra susuz  $Na_2SO_4$ -ün həll olmasına aiddir.

Bərk maddələrin mayelərdə həll olmasının temperaturdan asılılığının riyazi ifadəsini müəyyənləşdirək. Bildiyimiz kimi, verilmiş maddə 2 faza arasında tarazlıqda olduqda onun müxtəlif fazalardakı buxar təzyiqləri bir-birinə bərabər olur. Onda doymuş məhlulla tarazlıqda olan bərk maddə üçün yaza bilərik

$$P_{2,bərk}^0 = P_{2,məh}$$

Əgər məhlul Raul qanununa tabe olursa,

$$P_{2,məh} = P_{2,maye}^0 \cdot x_2$$

və

$$P_{2,bərk}^0 = P_{2,maye}^0 \cdot x_2 \quad (5.43)$$

burada  $P_{2,bərk}^0$  –həllolan təmiz bərk maddə üzərində buxar təzyiqi;  $P_{2,maye}^0$  -əridilmiş və ya verilmiş temperatura qədər ifrat soyudulmuş maye halda olan təmiz həllolan maddə üzərində doymuş buxar təzyiqidir.

(5.43) ifadəsini loqarifmləyək

$$\ln P_{2,bərk}^0 = \ln P_{2,maye}^0 + \ln x_2$$

Bu ifadəni temperatura görə diferensiallayaq

$$\frac{d \ln P_{2,bərk}^0}{dT} = \frac{d \ln P_{2,maye}^0}{dT} + \frac{d \ln x_2}{dT} \quad (5.44)$$

Klauzius–Klapeyron tənliyinə görə

$$\frac{d \ln P_{2,bərk}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$$

və ya

$$\frac{d \ln P_{2,maye}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2}$$

Bunları (5.44)-də nəzərə alaraq

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{bux}}{RT^2} \quad (5.45)$$

$\Delta H_{sub} = \Delta H_{ər} + \Delta H_{bux}$  olduğundan

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_{ər}}{RT^2} \quad (5.46)$$

alınır. (5.46) ifadəsi **Şreder tənliyi** adlanır.

Həmişə  $\Delta H_{ər} > 0$  olduğundan (5.46) ifadəsinə görə  $\frac{d \ln x_2}{dT} > 0$ . Yəni, temperatur artdıqca həllolma artır. (5.46) tənliyinə tabe olan həllolma **ideal həllolma** adlanır və bu nəticə ideal həllolmaya aiddir.

(5.46) tənliyini  $\Delta H_{ər} = const$  şərtində inteqrallayaq

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{ər}}{RT} + const \quad (5.47)$$

Bu ifadədən görürük ki,  $\ln x_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı xəttidir və bu asılılığın qrafikinə əsaslanaraq həllolan bərk maddənin ərimə istiliyini  $\Delta H_{ər}$  hesablamaq olar.

(5.47) tənliyindən 2 müxtəlif  $T_1$  və  $T_2$  temperaturlarında həll olan maddənin mol payları  $x'_2$  və  $x''_2$ -in qiymətlərinə görə  $\Delta H_{ər}$ -i hesablamaq olar. Bu tənlikdən alırıq

$$\ln \frac{x'_2}{x''_2} = \frac{\Delta H_{ər}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H_{ər} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{x'_2}{x''_2}}{T_1 - T_2} \quad (5.48)$$

\* Bərk maddələrin mayelərdə real məhlulları üçün həll olma asılılıqları çox mürəkkəbdir. Vəsfı olaraq demək olar ki, həm bərk maddələr, həm də



həllədicini üzərindəki buxar təzyiqinə bərabər olur və məhluldan həllədicinin kristalları ayrılır (*donma temperaturunda maddənin maye və bərk fazaları üzərində buxar təzyiqləri bərabər olur*). Məhluldan həllədicinin ilkin kristallarının ayrıldığı temperatura **məhlulun donma temperaturu** deyilir. Bu temperaturda məhlul tam donmur. Məhlulun tam donması üçün temperatur aşağı endirilməlidir. Şəkildən görüldüyü kimi, məhlulun donma temperaturu təmiz həllədicinin donma temperaturundan aşağı olur.

Məhluldan həllədicinin kristalları ayrıldıqda proses tarazlıqda baş verirsə, həllədicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqi təmiz bərk həllədicini üzərindəki buxar təzyiqinə bərabər olur:

$$P_{1,bərk}^0 = P_{1,məh}$$

Onda (5.49) və (5.50) tənliklərinə görə

$$P_{1,bərk}^0 = P_{1,maye}^0 \cdot x_1 \quad (5.51)$$

Bu ifadəni loqarifmləyək və temperatura görə differensiallayaq

$$\begin{aligned} \ln P_{1,bərk}^0 &= \ln P_{1,maye}^0 + \ln x_1 \\ \frac{d \ln P_{1,bərk}^0}{dT} &= \frac{d \ln P_{1,maye}^0}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} \end{aligned} \quad (5.52)$$

Klauzius–Klapeyron tənliyinə görə

$$\frac{d \ln P_{1,maye}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \quad \text{və} \quad \frac{d \ln P_{1,bərk}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$$

Bu ifadələri (5.52) tənliyində yazaraq və

$$\Delta H_{sub} - \Delta H_{bux} = \Delta H_{\partial r} \text{ olduğunu nəzərə alaraq}$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_{bux}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\partial r}}{RT^2} \quad (5.53)$$

Kiçik temperatur intervalı üçün ərimə entalpiyasını sabit qəbul edə bilərik. Həmçinin  $x_1 = 1 - x_2$  olduğunu nəzərə alıb, tənliyi inteqrallayaq

$$\int_0^{x_2} d\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_{\text{ər}}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$T_0$  – təmiz həlledicinin,  $T$ -verilmiş məhlulun donma temperaturudur. Təmiz həlledici üçün  $x_2 = 0$ . Onda

$$-\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_{\text{ər}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5.54)$$

$x_2$ -nin kiçik qiymətləri üçün

$$-\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + ..$$

Birinci hədlə kifayətlənsək, alırıq:

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{ər}}}{R} \frac{T_0 - T}{TT_0} \quad (5.55)$$

$T_0 - T = \Delta T_{\text{don}}$  işarə edək.  $\Delta T_{\text{don}}$  kiçik olduğundan  $TT_0 \approx T_0^2$  yazıla bilər. Onda

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{ər}} \Delta T_d}{RT_0^2} \quad \text{və} \quad \Delta T_d = \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta H_{\text{ər}}} \quad (5.56)$$

Tənlikdə ikinci komponentin mol payı iştirak edir. Praktikada bu əlverişli deyil. Mol payını digər qatılıqla-molyallıqla ifadə edək

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$$

Burada  $M_1$  və  $M_2$  –həlledici və həllolan maddənin molyar kütlələri;  $g_1$  və  $g_2$  –həlledici və həllolan maddələrin məhlulda kütlələridir. Əgər  $g_1=1000$ q olarsa, onda

$$x_2 = \frac{m_2 M_1}{10^3} \quad (5.57)$$

alırıq. Burada  $m_2$  məhlulun molyallığıdır.

(5.56) və (5.57) tənliklərindən alırıq

$$\Delta T_{\text{don}} = \frac{RT_0^2}{10^3 l} m_2 \quad (5.58)$$

Burada  $l$  – həlledicinin xüsusi ərimə istiliyidir  $\left( l = \frac{\Delta H_{\text{ər},1}}{M_1} \right)$ .

(5.58) tənliyindən görünür ki, məhlulun donma temperaturunun azalması həlledicinin təbiətindən (onun donma

temperaturundan və xüsusi ərimə istiliyindən) asılı olub, həll olan maddənin təbiətindən asılı deyil. Məhlulun donma temperaturu həllolan maddənin növündən asılı olmayıb, həll olan maddənin məhluldakı molyal qatılığından asılıdır.

$$K = \frac{RT_0^2}{10^3 l} \quad (5.59)$$

işarə edək, onda alırıq

$$\Delta T_{don} = K m_2 \quad (5.60)$$

**K- krioskopiya sabiti** adlanır. Fiziki mənası məhlulun donma temperaturunun molyar azalmasıdır. Onun qiyməti həlledicinin təbiətindən (donma temperaturu və xüsusi ərimə istiliyindən) asılıdır.

Qeyd edək ki, (5.60) tənliyi formal olaraq duru məhlullara tətbiq edilə bilər. Bu zaman nəzərdə tutulur ki, həll olan maddə məhlulda kimyəvi dəyişikliyə məruz qalmır. Əgər həllolma zamanı dissosiasiya və ya assosiasiya baş verərsə, onda  $\Delta T_d = i K m$  ifadəsindən istifadə olunur. *i* – **izotonik əmsal** adlanır. Əgər maddə məhlulda dissosiasiya edərsə, hissəciklərin molyal qatılığı artdığından  $i > 1$  olur. Əgər həll olan maddə molekulları məhlulda assosiasiyaya uğrayırsa, məhlulda həll olan maddə hissəciklərinin sayı azalır və  $i < 1$  olar. *i*-nin qiymətini tapmaq üçün

$$i = \frac{\Delta T_{d,təc}}{\Delta T_{d,nəz}} \quad (5.61)$$

tənliyindən istifadə olunur.  $\Delta T_{d,təc}$  - donma temperaturunun təcrübədə müşahidə olunan azalması;  $\Delta T_{d,nəz}$  - donma temperaturunun azalmasının (5.60) tənliyi üzrə hesablanmış qiymətidir.

Məhlulların donma temperaturunun öyrənilməsi **krioskopiya** adlanır. Məhlulların donma temperaturunun azalmasından istifadə edərək maddələrin molyar kütlələrini təyin



etmək olar. Qeyd edək ki, molyar kütlənin bu üsulla təyini ebulioskopik üsula nəzərən daha dəqiqdir. Molyal qatılığın

$$m_2 = \frac{g_2}{M_2 \cdot g_1} \cdot 1000 \quad \text{ifadəsini (5.60) tənliyində nəzərə alsaq,}$$

$$\Delta T_d = K \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}$$

alarıq. Buradan

$$M_2 = K \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_d \cdot g_1} \quad (5.62)$$

Qeyd edək ki, bu üsulla molyar kütlələri təyin edərkən krioskopik sabitin böyük olduğu həlledicilərdən istifadə etmək daha əlverişlidir.

\* *Məsəl.* 200C temperaturda tərkibində 2,21q CaCl<sub>2</sub> və 100 q su olan məhlulun buxar təzyiqi 2319,8 Pa, həmin temperaturda təmiz suyun buxar təzyiqi 2338,5 Pa-dır. CaCl<sub>2</sub>-in zahiri dissosiasiya dərəcəsini hesablayın.

*Həlli:* M(CaCl<sub>2</sub>)=111 q/mol

Həll olan maddə elektrolit olduğundan Raul qanununun ifadəsi aşağıdakı

kimi olar:  $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = i x_2$

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

$$\left( x_2 = \frac{2,21}{\frac{111}{111} + \frac{100}{18}} = \frac{0,02}{0,02 + 5,56} = 0,0036 \right)$$

$i = 1 + \alpha(v-1)$  olduğundan

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

\* *Məsəl.* 0,5 mol/l qatılıqlı CaCl<sub>2</sub> məhlulunda 18°C temperaturda zahiri dissosiasiya dərəcəsi 65,4%-dir. Bu məhlulla qlükoza məhlulunun izotonik olduğunu bilərək məhlulda qlükozanın qatılığını hesablayın.

*Həlli:* Məhlulda CaCl<sub>2</sub> üçün izotonik əmsalın qiymətini hesablayaq.

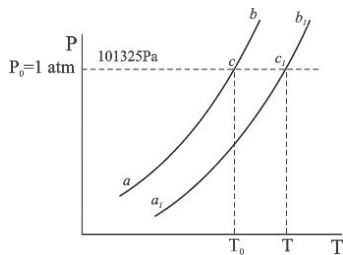
$$i = 1 + \alpha(v-1) = 1 + 0,654(3-1) = 2,308$$

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

### 5.8. Uçucu olmayan maddələrin məhlullarının qaynama temperaturunun yüksəlməsi. Ebulioskopiya

Uçucu olmayan maddələrin uçuculuğu yüksək olan həlledicilərdəki məhlullarına baxaq. Qəbul edək ki, məhlul ideal məhlulların qanunlarına tabe olur. Belə məhlullarda həlledici ilə müqayisədə həllolan maddənin buxar təzyiqini nəzərə almamaq olar. Onda məhlul üzərindəki buxar təzyiqi praktiki olaraq həlledicinin buxar təzyiqinə bərabər olacaqdır:  $P = P_1$ . Aydıncı ki, məhlulda  $x_1 < 1$  olduğundan Raul qanununa görə  $x_1 = \frac{P_1}{P_1^0} < 1$  və  $P_1 < P_1^0$  olur. Başqa sözlə, məhlulda həlledicinin doymuş buxar təzyiqi təmiz həlledicinin doymuş buxar təzyiqindən kiçik olur.

Bildiyimiz kimi, *maye üzərindəki doymuş buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olduqda maye qaynar*. Ona görə də məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin xarici təzyiqə bərabər olması üçün, yəni məhlulun qaynaması üçün, məhlul təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan daha yüksək temperatura qızdırılmalıdır. Başqa sözlə, məhlulun qaynama temperaturu təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan yüksək olur. Bu, şəkil 5.7-dən daha aydın görünür. Şəkildə təmiz həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin (*ab* əyrisi) və müəyyən qatılıqlı məhlulun buxar təzyiqinin ( $a_1b_1$ ) temperaturdan asılılıqları verilmişdir.



**Şəkil 5.7.** Məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsi

Xarici təzyiqi  $P_0 = 1 \text{ atm}$  qəbul edək. Məhlul üzərində buxar təzyiqi təmiz həlledici üzərində buxar təzyiqindən kiçik olduğundan  $a_1b_1$  əyrisi  $ab$  əyrisindən aşağıda yerləşir. Ona görə də  $P_0 = 1 \text{ atm}$  izobarını  $a_1b_1$  əyrisi  $ab$  əyrisindən daha yüksək temperaturda kəsir. Yəni, **məhlul həllediciyə nəzərən daha yüksək temperaturda qaynayır.**

Məhlulun qaynama temperaturunun artması ilə onun qatılığı arasındakı miqdari əlaqəni tapaq. Xarici təzyiq  $1 \text{ atm}$  olduqda məhlulun qaynama şərtini aşağıdakı kimi yazmaq olar

$$P_1 = P_1^0 x_1 = 1 \text{ atm} \quad (5.63)$$

Bu ifadəni loqarifmləyək

$$\ln P_1 = \ln P_1^0 + \ln x_1 = \ln 1 = 0$$

Sonuncu ifadəni sabit xarici təzyiqdə ( $P_0 = 1 \text{ atm}$ ) temperatura görə diferensiallayaq

$$\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{d \ln P_1^0}{dT} + \frac{d \ln x_1}{dT} = 0 \quad (5.64)$$

Klauzius–Klapeyron tənliyinə əsasən təmiz həlledicinin buxarlanması prosesi (maye ↔ buxar tarazlığı) üçün yaza bilərik

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT_0^2}$$

burada  $\Delta H_{bux}$  – təmiz həlledicinin molyar buxarlanma istiliyi;  $T_0$  – isə onun qaynama temperaturudur. Onda sonuncu tənliyə və (5.64) ifadəsinə əsasən yazıla bilər

$$\frac{\Delta H_{bux}}{RT_0^2} = -\frac{d \ln x_1}{dT} = -\frac{d \ln(1-x_2)}{dT} \quad (5.65)$$

$\Delta H_{bux} = \text{const}$  qəbul edib sonuncu ifadəni inteqrallayaq (bu qəbul etmə kiçik qatılıq intervalları üçün və ona görə də duru məhlullar üçün doğrudur).

$$-\int_0^{x_2} d \ln(1-x_2) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} dT \quad (5.66)$$

$$-\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_{bux}}{R} \cdot \frac{T-T_0}{TT_0} \quad (5.67)$$

Çox duru məhlullar üçün  $x_2$  çox kiçik kəmiyyət olduğundan  $-\ln(1-x_2) = -x_2$ . Eyni zamanda çox duru məhlullarda məhlul və təmiz həlledicinin qaynama temperaturları fərqi  $\Delta T_{qay} = T - T_0$  kiçik olduğundan  $TT_0 = T_0^2$  olduğunu qəbul etmək olar. Onda (5.67) tənliyindən alırıq

$$x_2 = \frac{\Delta H_{bux}}{RT_0^2} \Delta T_{qay} \quad (5.68)$$

Məhlulun qaynama temperaturu ( $T$ ) ilə təmiz həlledicinin qaynama temperaturunun ( $T_0$ ) fərqi **məhlulun qaynama temperaturunun ( $\Delta T_{qay}$ ) yüksəlməsi** adlanır.  $\Delta T_{qay}$  məhlulun qaynama temperaturunun təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan neçə dərəcə yüksək olduğunu göstərir.

(5.68) ifadəsindən  $\Delta T_{qay}$  üçün alırıq

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{bux}} x_2 \quad (5.69)$$

Bu ifadə duru ideal məhlullar üçün doğrudur. Duru məhlullar üçün mol hissəni molyallıqla ifadə etsək alırıq (bax: 5.7 bölməsi)

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{10^3 \lambda} m_2 \quad (5.70)$$

Burada  $\lambda$  – təmiz həlledicinin xüsusi buxarlanma istiliyidir  $\lambda = \frac{\Delta H_{bux}}{M_1}$ .  $\frac{RT_0^2}{10^3 \lambda}$  kəmiyyəti həllolan maddənin təbiətindən asılı olmayıb, yalnız həlledicinin təbiətindən asılıdır. Onu  $E$  ilə işarə edək

$$E = \frac{RT_0^2}{10^3 \lambda} \quad (5.71)$$

Bu ifadəni (5.70) tənliyində nəzərə alaraq

$$\Delta T_{qay} = Em_2 \quad (5.72)$$

$E$  müəyyən həlledici üçün sabit olub, **ebulioskopiya sabiti** adlanır. Ebulioskopiya sabiti **formal** olaraq bir mol maddənin 1000q həlledicidəki məhlulunun ( $m_2 = 1$ ) qaynama temperaturunun təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan neçə dərəcə yüksək olduğunu göstərir. Ona həmçinin **məhlulun qaynama temperaturunun molyar yüksəlməsi** də deyilir. Formal sözü ona görə işlədilir ki, (5.72) tənliyi duru məhlullar üçün çıxarılmışdır.

(5.72) ifadəsindən görünür ki, uçucu olmayan maddələrin çox duru məhlullarının qaynama temperaturunun yüksəlməsi həllolan maddənin təbiətindən asılı olmayıb məhlulun molyal qatılığı ilə düz mütənasibdir. Buna **Raulun ikinci qanunu** da deyilir.

(5.72) tənliyi həllolan maddə həllolma zamanı molyar kütləsini dəyişmədiyi hal üçün doğrudur. Əgər həllolan maddə həllolma zamanı assosiasiya və ya dissosiasiya edərsə, onda bu tənliyə izotonik əmsal ( $i$ ) daxil edilməlidir

$$\Delta T_{qay} = iEm_2 \quad (5.73)$$

Məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsini tədqiq etməklə (5.72) tənliyi ilə həllolan maddənin molyar kütləsini hesablamaq olar.

$$M_2 = E \frac{10^3 g_2}{g_1 \Delta T_{qay}} \quad (5.74)$$

burada  $g_1$  – həlledicinin kütləsi;  $g_2$  – isə həllolan maddənin kütləsidir. (5.74) tənliyini (5.62) ifadəsinə analoji olaraq əsaslandırmaq olar.

\* *Məsəl.* 200 q suda 0,01 mol qlükoza həll edilməsindən alınan məhlulun donma və qaynama temperaturlarını müəyyən edin.

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

Məhlulun molyal qatılığı

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

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

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

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

\* *Məsəl.* Suyun qaynama istiliyinin  $40,685$  kC/mol olduğunu təbilərək su üçün ebulliskopik sabitin qiymətini hesablayın.

*Həlli:* Suyun xüsusi qaynama istiliyi

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

Onda

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

## 5.9. Osmos və osmos təzyiqi. Vant-Hoff tənliyi

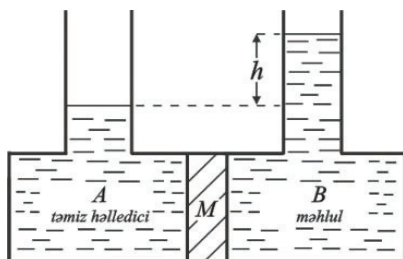
Məhlulların bəzi xassələri məhlulda olan hissəciklərin ölçülərindən asılı olmayıb, məhlulun vahid həcmində olan

hissəciklərin sayından asılıdır. Məhlulun belə xassələrinə *kolliqativ xassələr* deyilir. Kolliqativ xassələrə misal olaraq məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin azalmasını, osmos təzyiqini, məhlulların donma temperaturunun azalmasını, məhlulların qaynama temperaturunun artmasını göstərmək olar. Osmos təzyiqinə baxaq.

Fərz edək ki, 2 məhlul keçirici arakəsmə ilə ayrılmışdır. Aydındır ki, arakəsmə keçiriciliyə malik olduğundan bu arakəsmədən həm həll olan maddə, həm də həlledici hissəcikləri keçə bildiyindən müəyyən müddət sonra məhlulların qatılıqları bərabərləşəcəkdir. Əgər arakəsmə yarımkeçirici (yarımnüfuzetdirici) xassəyə malikdirsə (həlledici molekullarını keçirir, həllolan maddə hissəciklərini keçirmir), məhlulların qatılıqları bərabərləşmir. Belə yarımkeçirici xassəyə müxtəlif heyvan və bitki toxumaları malikdirlər.

Qəbul edək ki, şəkil 5.8-dəki qurğu verilib. A qabına təmiz həlledici (su), B qabına məhlul tökülüb. Onların arasında yarımkeçirici M arakəsməsi yerləşir. İlkin anda A və B qablarında mayələrin səviyyələri eynidir. Aydındır ki, təmiz suda suyun kimyəvi potensialı məhluldakı suyun kimyəvi potensialından böyükdür. Yarımkeçirici arakəsmə yalnız su molekullarını keçirdiyindən həm A-dan B-yə, həm B-dən A-ya su molekulları keçəcək. A-da suyun kimyəvi potensialı böyük olduğundan, vahid zamanda A-dan B-yə keçən su molekullarının sayı, əks istiqamətdə keçən su molekullarının sayından çox olacaq. Nəticədə B qabında mayenin səviyyəsi yüksələcək və B qabında yaranan hidrostatik təzyiq su molekullarının A-dan B-yə keçməsinə mane olacaq. Maye səviyyəsinin müəyyən h hündürlüyündə A və B qabları arasında tarazlıq yaranacaq. Yəni,

vahid zamanda hər iki istiqamətdə keçən su molekullarının sayı bərabər olacaqdır.



Şəkil 5.8. Sadə osmetrin sxemi

Həlledicinin özbaşına bir-birindən yarımqeçirici arakəsmə ilə ayrılmış təmiz həlledicidən məhlula keçməsinə *osmos*, həlledicinin yarımqeçirici arakəsmədən məhlula keçməsinə səbəb olan və vahid səthə düşən qüvvəyə *osmos təzyiqi* deyilir. **Tarazlıq halında mayələrin hündürlükləri fərqlinin ( $h$ ) yaratdığı hidrostatik təzyiq ədədi qiymətə *osmos təzyiqinə bərabər olub, işarəcə əksdir.* B qabına müəyyən təzyiq tətbiq etməklə A və B qablarında mayələrin səviyyələrini bərabərləşdirmək olar. Bu təzyiq ədədi qiymətə (işarəcə əks olacaq) *osmos təzyiqinə bərabər olacaq.***

Osmos təzyiqini Nolle, Pfeffer, Vant-Hoff və s. alimlər öyrənib. Pfeffer osmos təzyiqini ölçmək üçün cihazı – osmetri icad edib.

Vant-Hoff göstərmişdir ki, *duru məhlullarda osmos təzyiqi həll olan maddə qaz halında olub, məhlulun həcmi tutarkən yaratdığı təzyiqə bərabərdir.* Yəni,

$$P = \frac{n_2}{V} RT$$



Tənlikdə osmos təzyiqini  $\Pi$  ilə işarə edək

$$\Pi = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT \quad (5.75)$$

Tənlikdən görünür ki, duru məhlullarda osmos təzyiqi ilə ideal qazın təzyiqi arasında oxşarlıq vardır. Ancaq bu oxşarlıq tam deyil. Çünki, mayədə həllolan maddə molekulunun hərəkət xarakteri qaz molekulunun hərəkətindən əsaslı surətdə fərqlənir. Osmos təzyiqi qazın təzyiqindən tamamilə fərqli təbiətə malik olduğundan (5.75) tənliyi yalnız çox duru məhlullara tətbiq oluna bilər.

(5.75) tənliyi həllolan maddə məhlulda dissosiasiya və ya assosiasiyaya məruz qalmadığı hallarda doğrudur. Əgər, həllolan maddə belə çevrilmələrə məruz qalarsa,

$$\Pi = i c_2 RT \quad (5.76)$$

düsturundan istifadə olunur ( $i = \frac{\Pi_{təac}}{\pi_{nəz}}$ ). Əgər həllolan maddə məhlulda dissosiasiya edərsə, onda  $i > 1$ . İzotonik əmsal  $i$  ilə elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi arasında əlaqə

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (5.77)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada  $v$  elektrolit molekulunun dissosiasiya etdiyi ionların sayıdır. Əgər həll olan maddə məhlulda assosiasiya edərsə, onda  $i < 1$ .

Osmos təzyiqi canlı orqanizmlərdə çox mühüm rol oynayır. Bitkilərin gövdələrinin, yarpaqlarının quruluşu osmos təzyiqi ilə müəyyənləşir. İnsan qanında osmos təzyiqinin qiyməti 7.5-8.1 atm arasında olur. İnsanda osmos təzyiqini böyrəklər tənzim edir. İnsanın turş və ya duzlu yeməklər yeyəndə susuzluq hissənin yaranması osmos təzyiqinin nəticəsidir.

Bilirik ki, hər bir hüceyrə qıllafla örtülmüşdür. Qıllaflar yarımkeçirici xassəyə malikdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığına bərabər olan məhlulda salsaq, onda hüceyrənin

quruluşunda dəyişiklik baş verməyəcəkdir. Belə məhlullara **izotonik məhlullar** deyilir. Əgər hüceyrəni molyar qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlula salsaq, su molekullarının hüceyrədən məhlula keçidi daha yüksək olacaqdır. Nəticədə hüceyrə büzüşəcəkdir, **plazmoliz** baş verəcəkdir. Qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlullar **hipertonik məhlullar** adlanır. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından kiçik olan məhlula salsaq, məhluldan hüceyrəyə keçən su molekullarının sayı çox olduğundan hüceyrə şişəcəkdir. Bu cür məhlullar **hipotonik məhlullar** adlanır. Bəzi hallarda şişmə nəticəsində hüceyrə partlaya bilər. Bu hadisə **osmos şoku** adlanır. İnsan orqanizmində osmos təzyiqinin qiymətini dəyişməmək üçün venaya tibbi preparatlar izotonik məhlullar halında daxil edilir.

\*Osmos təzyiqini ilk dəfə 1748-ci ildə abbat Nolle təsvir etmişdir. Osmos təzyiqinə aid ilk ölçmələri 1877-ci ildə botanik Pfeffer aparmışdır.

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

*Həlli:* Osmos təzyiqi

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

## 5.10. Osmos təzyiqinin termodinamikası

Osmos təzyiqinin termodinamikasına baxaq. Qəbul edək ki, yarımqeçirici arakəsmə ilə ayrılmış təmiz həlledici və məhlul arasında tarazlıq yaranmışdır. Tarazlıq halında təmiz həlledicinin kimyəvi potensialı ( $\mu_1^0$ ) əlavə  $\Pi$  təzyiqinin təsir göstərdiyi məhlulda həlledicinin kimyəvi potensialına ( $\mu_1'$ ) bərabər olur

$$\mu_1^0 = \mu_1' \quad (5.78)$$

Məhlulda həllolan maddənin olması həlledicinin kimyəvi potensialını azaldır, təzyiqin əlavə olunması isə həlledicinin kimyəvi potensialını artırır. Əlavə olunan təzyiq osmos təzyiqinə bərabər olduqda bu iki effekt bir-birini tarazlaşdırır və (5.78) tənliyi ödənilir.

Təzyiqin dəyişməsinin və həllolan maddənin əlavə olunmasının kimyəvi potensiala təsiri

$$d\mu_1 = \left(\frac{d\mu_1}{dP}\right)_{T,x_2} dP + \left(\frac{d\mu_1}{dx_2}\right)_{T,P} dx_2 \quad (5.79)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada  $d\mu_1$  – təzyiq  $dP$  qədər və həllolan maddənin mol payı  $dx_2$  qədər dəyişdikdə həlledicinin kimyəvi potensialının ümumi dəyişməsidir.

$\bar{G}_1 = \mu_1$  və  $\left(\frac{d\bar{G}_1}{dP}\right)_T = \bar{V}_1$  ifadələrindən alırıq (parsial molyar kəmiyyətlər arasında termodinamik münasibətlər adi termodinamik kəmiyyətlər arasında münasibətlər kimidir)

$$\left(\frac{d\mu_1}{dP}\right)_{T,x_2} = \bar{V}_1 \quad (5.80)$$

burada  $\bar{V}_1$  – həlledicinin parsial molyar həcmidir.

İdeal məhlullarda həlledicinin kimyəvi potensialı

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln(1 - x_2) \quad (5.81)$$

Bu tənliyi sabit temperatur və təzyiqdə  $x_2$  – yə görə diferensiallayaq

$$\left(\frac{d\mu_1}{dx_2}\right)_{T,P} = -\frac{RT}{1-x_2} \quad (5.82)$$

(5.80) və (5.82) tənliklərini (5.79)-da nəzərə alaq. Onda

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP - \frac{RT dx_2}{1-x_2} \quad (5.83)$$

Təzyiq və qatılıq dəyişdikdə kimyəvi potensial sabit qaldığından,  $d\mu_1 = 0$  və

$$\bar{V}_1 dP = \frac{RT dx_2}{1-x_2} = \frac{-RT dx_1}{x_1} = -RT d \ln x_1 \quad (5.84)$$

$\bar{V}_1$  kəmiyyətinin təzyiqlə və qatılıqdan asılı olmadığını qəbul edib, bu tənliyi  $1 \text{ atm-dən } (1+\Pi) \text{ atm-ə}$  və  $x_1 = 1$  (və ya  $\ln x_1 = 0$ )-dən  $\ln x_1$  -ə inteqrallasaq, alarıq

$$\bar{V}_1 \int_1^{1+\Pi} dP = -RT \int_{\ln x_1=0}^{\ln x_1} d \ln x_1$$

$$\bar{V}_1 \Pi = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2) \quad (5.85)$$

Çox duru məhlullarda  $x_2 \ll 1$  olduğundan, sonuncu tənlikdə  $\ln(1 - x_2)$  həddini sıraya ayırıb, yalnız birinci həddə kifayətlənsək, alarıq

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{1}{2}x_2^2 - \frac{1}{3}x_2^3 - \dots$$

$$\bar{V}_1 \Pi = RT x_2 \quad (5.86)$$

Məhlul duru olduğundan  $x_2 = \frac{n_2}{n_1}$  və  $\bar{V}_1 = \frac{V}{n_1}$  ( $V$  – məhlulun həcmidir). Onda

$$\Pi V = n_2 RT \quad \text{və} \quad \Pi = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT \quad (5.87)$$

burada  $c_2$  – həllolan maddənin məhlulda molyar qatılığıdır.

Sonuncu Vant-Hofun empirik müəyyən etdiyi tənlikdir. Bu tənliyin çıxarışında qəbul etdiklərimizi nəzərə alsaq, qatı məhlullar üçün tənliyin ödənilməməsi aydın olar.

### 5.11. Binar sistemlərdə maye-buxar tarazlığı

Mayeləri bir-birində qeyri-məhdud həll olan binar sistemlərdə maye-buxar tarazlığına baxaq. Tarazlıqda olan belə ikifazlı sistemlərdə dörd parametrdən (temperatur, təzyiqlə, hər iki fazanın təkiqləri) yalnız ikisi asılı olmayan olur. Ona görə də təzyiqlə və temperaturun verilmiş qiymətində yalnız müəyyən təkiqbə malik maye və buxar tarazlıqda ola bilər.

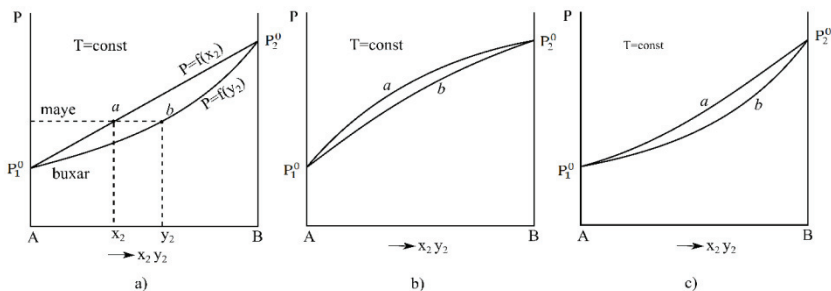
Maye məhlul və buxar arasındakı tarazlığı qrafiki araşdırmaq daha münasibdir.  $T = \text{const}$  olduqda məhlul üzərində buxar təzyiqlə və ya  $P = \text{const}$  olduqda məhlulun qaynama

temperaturu birgə mövcud olan fazaların istənilən birinin tərkibi ilə birqiymətli müəyyənləşir. Ona görə maye↔buxar tarazlığını adətən qrafiki olaraq a)  $T = const$  olduqda buxar təzyiqinin maye və buxarın tərkibindən (buxar təzyiqi-tərkib diaqramları); b)  $P = const$  olduqda mayenin qaynama temperaturunun maye və buxarın tərkibindən (qaynama temperaturu-tərkib diaqramları) asılılıqları verilir.

**Buxar təzyiqi – tərkib diaqramları.** Bu diaqramlara baxmazdan əvvəl yadımaza salaq ki, bir-birində qeyri-məhdud həllolan uçucu mayələr sabit temperaturda doymuş buxar təzyiqlərinin məhlulun tərkibindən asılılığına görə üç qrupa bölünürlər: a) Raul qanununa tabe olan ideal məhlullar; b) Raul qanunundan az kənaraçıxan məhlullar, yəni doymuş buxar təzyiqinin məhlulun tərkibindən asılılıq əyrisində maksimum və ya minimum müşahidə olunmayan məhlullar; c) Raul qanunundan əsaslı kənaraçıxan məhlullar.

Yəni, doymuş buxar təzyiqinin məhlulun tərkibindən asılılıq əyrisində maksimum və ya minimum müşahidə olunan məhlullar.

Şəkil 5.9-da Raul qanununa tabe olan və ondan az (müsbət və mənfi) kənara çıxan məhlullar üçün buxar təzyiqinin tərkibdən asılılıq qrafikləri verilmişdir. Bu şəkillərdə  $P_1^0 a P_2^0$  - **maye xətti**,  $P_1^0 b P_2^0$  - **buxar xəttidir**. Sistem maye xəttindən yuxarıda maye halda, buxar xəttindən aşağıda buxar haldadır. Bu xətlər arasında sistem heterogen olub, maye+buxar fazalardan ibarətdir. Verilmiş təzyiqdə bu hissədə tarazlıqda olan maye və buxar fazaların tərkibini müəyyən etmək üçün həmin təzyiqə uyğun izobar çəkilir. İzobarın maye xəttini kəsdiyi nöqtə (şək.5.9a-da  $a$  nöqtəsi) mayenin tərkibini, buxar xəttini kəsdiyi nöqtə (şək.5.9a-da  $b$  nöqtəsi) buxarın tərkibini müəyyən edir.



**Şəkil 5.9.** İdeal (a), ideallıqdan zəif müsbət (b) və mənfi (c) kənarəyixmə olduqda binar məhlullarda buxar təzyiqi-tərkib diaqramları

İdeal məhlullarda ümumi buxar təzyiqinin mayenin tərkibindən asılılığı

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

tənliyi, buxarın tərkibindən asılılığı

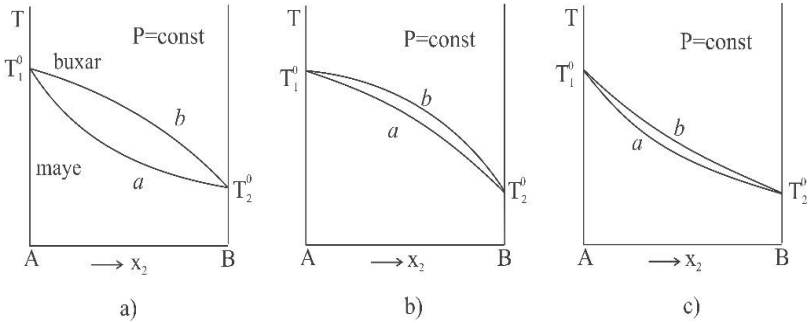
$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) y_2}{a - (a-1) y_2} \quad \left(a = \frac{P_2^0}{P_1^0}\right)$$

tənliyi ilə müəyyənləşdiyindən şəkil 5.9 a-da birinci asılılıq düzxətli, ikinci asılılıq isə əyrixətli olur.

**Qaynama temperaturu-tərkib diaqramları.** Bu diaqramları verilmiş təzyiqdə müxtəlif tərkibli məhlulların qaynama temperaturunu və ilkin buxarın tərkibini müəyyən etməklə qurmaq olar. Həmçinin buxar təzyiqi-tərkib diaqramlarından istifadə etməklə də bu diaqramları qurmaq olar (bu zaman nəzərə alınır ki, mayelər doymuş buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olduqda qaynayırlar). Müxtəlif temperaturlarda qurulmuş buxar təzyiqi-tərkib diaqramlarında xarici təzyiqə bərabər olan təzyiqdə maye və buxar fazalarının tərkibləri müəyyən edilir və həmin tərkiblərə uyğun nöqtələr qaynama temperaturu-tərkib diaqramında qeyd olunur. Burada, həmçinin verilmiş xarici təzyiqdə təmiz komponentlərin qaynama temperaturu da

( $T_1^0$  və  $T_2^0$ ) qeyd olunur. Sonra həmin nöqtələr birləşdirilməklə qaynama temperaturu-tərkib diaqramı alınır.

Qaynama temperaturu-tərkib diaqramı da iki əyri ilə təsvir olunur (şəkil 5.10). Bu əyriyərdən biri qaynama temperaturunun maye məhlulun tərkibindən asılılığını, ikinci əyri isə qaynama temperaturunun buxarın tərkibindən asılılığını təsvir edir. Birinci xətt ( $T_1^0 a T_2^0$ ) **qaynama əyrisi**, ikinci xətt isə ( $T_1^0 b T_2^0$ ) **kondensləşmə əyrisi** adlanır. Qaynama əyrisindən aşağıda sistem maye halda, kondensləşmə əyrisindən yuxarıda buxar halındadır. Onlar arasında sistem heterogen olub maye+buxar fazalardan ibarətdir.



**Şəkil 5.10.** İdeal (a), ideallıqdan zəif mənfi (b) və müsbət (c) kənararıxma olduqda binar məhlullarda qaynama temperaturu-tərkib diaqramları

Tarazlıqda olan maye və buxarın tərkibini müəyyən etmək üçün absis oxuna paralel çəkilir. Paralelin qaynama xəttini kəsdiyi nöqtə mayenin tərkibini, kondensləşmə xəttini kəsdiyi nöqtə buxarın tərkibini göstərir.

Buxar təzyiqi-tərkib diaqramlarında  $P_1^0 < P_2^0$  olduğu üçün qaynama temperaturu-tərkib diaqramlarında  $T_1^0 > T_2^0$  olur.

Tarazlıqda olan maye və buxar fazaların tərkiblərinin fərqli olması praktikada distillə üsulu ilə maye məhlulları təmiz komponentlərə ayırmağa, çirkli mayeləri təmizləməyə imkan verir. Bu zaman buxar təzyiqi-tərkib, xüsusilə də qaynama temperaturu-tərkib diaqramlarından geniş istifadə olunur.

\*Verilmiş şəraitdə (temperatur və təzyiqdə) bir-birində istənilən nisbətdə həll olaraq bir maye faza əmələ gətirən mayelər *qeyri-məhdud həllolan mayələr* adlanır. Şərait dəyişdikdə qeyri-məhdud həllolma məhdud həllolmaya keçə bilər.

\* Buxar təzyiqi-tərkib (P-x), qaynama temperaturu-tərkib (T-x) diaqramları sistemin ümumi P-T-x diaqramının izotermik və izobar kəsikləridir.

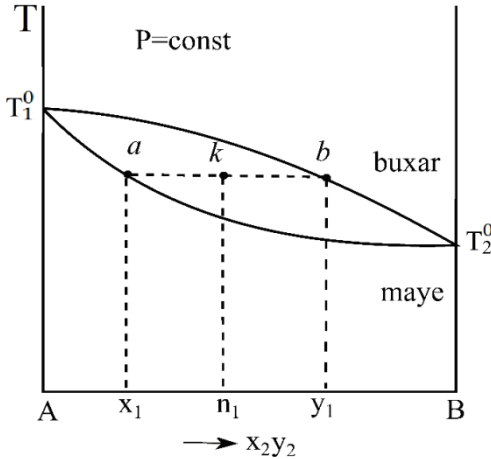
## 5.12. Tarazlıqda olan fazaların miqdarlarının təyini. Ling qaydası

Buxar təzyiqi-tərkib, qaynama temperaturu-tərkib, ümumiyyətlə istənilən xassə-tərkib diaqramlarında ümumi tərkibi göstərən hər hansı bir nöqtə *fiqurativ nöqtə* adlanır. Fiqurativ nöqtə verilmiş tərkibə uyğun xassəni göstərir. Məs., şəkil 5.11-də *k* fiqurativ nöqtədir. Tarazlıqda olan fazaların tərkiblərini göstərən nöqtələr *nod* adlanır. Şəkildə *a* və *b* nöqtələri nodlardır. *a* və *b* nöqtələri *k* fiqurativ nöqtəsinə uyğun maye↔buxar tarazlığında tarazlıqda olan maye və buxarın tərkibini göstərir. Nodları birləşdirən xətlər *konod* və ya *konod xətləri* adlanır (məs., şəkildə *ab* xətti).

Tarazlıqda olan fazaların miqdarlarını qrafiki olaraq ling qaydası ilə müəyyən etmək olar. Qaydanı müəyyən etmək üçün aşağıdakı qaynama temperaturu-tərkib diaqramına baxaq (şəkil 5.11). Diaqramda *k* fiqurativ nöqtəsinə götürək. Bu halda sistem maye+buxar fazalarından ibarətdir. Birinci komponentin maye və buxar fazalarda mol hissələri isə  $x_1$  və  $y_1$ -dir.



Qəbul edək ki, sistem ümumilikdə  $1 \text{ mol}$ dur. Tarazlıqda olan maye fazanın mol sayı  $m$  olarsa, buxar fazanın mol sayı  $1-m$  olar. Şəkildən görüldüyü kimi, verilmiş halda sistemdə birinci komponentin mol sayı  $n_1$  –dir.



Şəkil 5.11. Binar sistemin qaynama temperaturu-tərkib diaqramı

Onda birinci komponentin maye fazadakı mol sayı  $mx_1$ , buxar fazadakı mol sayı  $(1-m)y_1$  olacaq. Ona görə də

$$n_1 = mx_1 + (1-m)y_1$$

olacaq. Buradan da

$$mx_1 + (1-m)y_1 - n_1 = 0$$

alınır. Bu tənliyə  $n_1m$  həddi əlavə edək və çıxaraq. Onda alarıq

$$mx_1 + (1-m)y_1 - n_1 + n_1m - n_1m = 0$$

və ya

$$m(x_1 - n_1) + (1-m)(y_1 - n_1) = 0$$

$n_1 - y_1$  fərqinin  $kb$  parçasının uzunluğuna,  $x_1 - n_1$  fərqinin  $ak$  parçasının uzunluğuna mütənasib olduğunu nəzərə alsaq, bu tənlikdən alarıq

$$\frac{m}{1-m} = \frac{y_1 - n_1}{n_1 - x_1} = \frac{n_1 - y_1}{x_1 - n_1} = \frac{kb}{ak} \quad (5.88)$$

(5.88) tənliyi *ling* qaydasını ifadə edir.  $m$  tarazlıqda olan maye fazanın,  $1-m$  tarazlıqda olan buxar fazanın miqdarı;  $kb$  buxar xəttindən,  $ak$  maye xəttindən fiqurativ nöqtəyə (brutto tərkibə) qədər olan məsafələr olduğundan *ling qaydasını* belə ifadə edə bilərik: *tarazlıqda olan fazaların miqdarları nisbəti həmin fazalara uyğun parçaların uzunluqlarının tərs nisbəti kimidir.*

### 5.13. Gibbs–Konovalov qaydaları. Azeotrop qarışıqlar

Distillə prosesləri maye↔buxar tarazlığı yarandıqda maye və buxarın tərkiblərinin bərabər olmamasına əsaslanır. Qeyri-ideal məhlullar üçün ümumi halda maye↔buxar tarazlığının təsvirində Gibbs-Dügem tənliyi mühüm rol oynayır. Əvvəlcə tarazlıqda olan maye və buxarın tərkibinə baxaq.

Raul qanununa görə ideal məhlullarda  $i$  komponentinin buxar təzyiqi  $P_i = P_i^0 x_i$ , burada  $x_i - i$  komponentinin maye fazada mol payıdır. Dalton qanununa görə buxar fazada  $i$  komponentinin mol payı  $y_i = \frac{P_i}{P}$ , burada  $P$ -ümumi təzyiqdır. Bu tənliklər  $i$  komponentinin maye və buxar fazada mol payları arasında əlaqəni müəyyən etməyə imkan verir

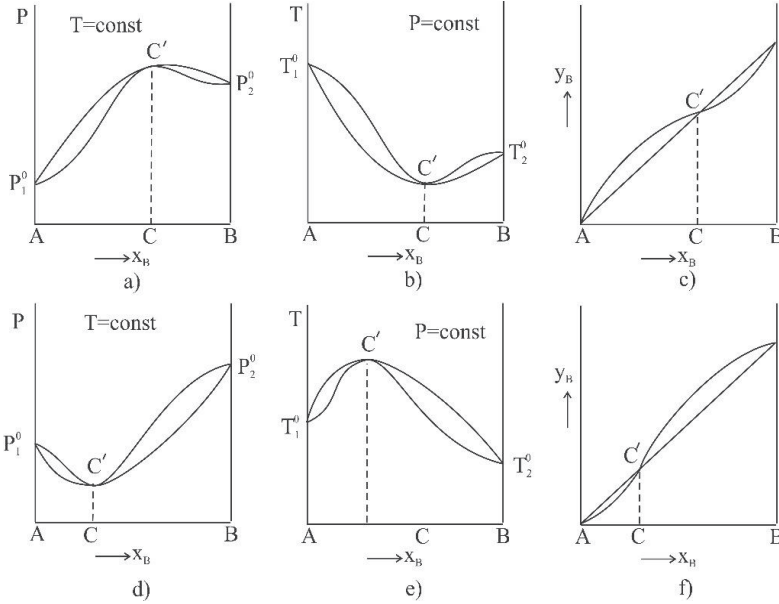
$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \quad (5.89)$$

Bu tənlikdən görünür ki, *ideal məhlullarda qaz faza* (maye fazaya nəzərən) *daha uçucu komponentlə zəngin olur*. Bu, qrafik olaraq şəkil 5.9 *a*-də göstərilmişdir. Şəklə görə  $P_2^0 > P$ ,  $y_2 > x_2$ ; eyni zamanda  $P_1^0 < P$ ,  $y_1 < x_1$  ( $P_2^0 > P_1^0$  olduğundan ikinci komponent daha uçucudur).

Qeyri-ideal məhlullarda komponentin parsial təzyiqi ideal məhlullardakı parsial təzyiqdən böyük və ya kiçik ola bilər, ancaq həmişə təmiz komponentin təzyiqindən kiçik olur. Ona görə də ümumi təzyiqin tərkibdən asılılığı maksimum və ya minimuma malik olsa da, parsial təzyiqin tərkibdən asılılığı ekstremuma malik olmur. Raul qanunundan əsaslı müsbət kənarçıxmada ümumi təzyiq  $P = P_1 + P_2$  komponentlərin təmiz haldakı təzyiqlərindən  $P_1^0, P_2^0$  böyük ola bilər və bu zaman ümumi təzyiqin tərkibdən asılılığında maksimum müşahidə olunur (şəkil 5.12 *a*-də  $C'$  nöqtəsi). Maksimum nöqtəsində buxar və maye eyni tərkibə malik olur, başqa sözlə maye komponentlərinə ayrılmadan qovulur. Belə uçucu maye qarışıqlara *azeotrop* və ya *azeotrop qarışıqlar*, bu hadisəyə isə *azeotropiya* deyilir. Azeotrop qarışıqlarda buxar və maye fazaların tərkibləri eyni olduğundan məhlul, fərdi maye kimi, sabit temperaturda qaynayır. Lakin, belə qarışıqlara fərdi maddələr kimi baxmaq olmaz. Çünki, belə məhlullara kənar maddə əlavə etdikdə və ya xarici təzyiqi dəyişdikdə azeotrop məhlulun tərkibi dəyişir.

Aydındır ki, buxar təzyiqi-tərkib diaqramlarında maksimum müşahidə olunduqda qaynama temperaturu-tərkib diaqramlarında minimum müşahidə olunacaq (şəkil 5.12 *b*-də  $C'$  nöqtəsi). Raul qanunundan mənfi kənarçıxmada sabit temperaturda ümumi təzyiq-tərkib diaqramında minimum (şəkil 5.12 *d*-də  $C'$  nöqtəsi), sabit təzyiqdə qaynama temperaturu-tərkib

diaqramlarında maksimum müşahidə olunacaq (şəkil 5.12 e-də  $C'$  nöqtəsi).



**Şəkil 5.12.** Binar sistemlərdə Raul qanunundan əsaslı müsbət (a,b,c) və mənfi (d,e,f) kənarçıxımlarda buxar təzyiqi-tərkib (a,d), qaynama temperaturu-tərkib (b,e) və buxarın tərkibi-mayenin tərkibi (c,f) diaqramları\*\*

Qeyri-ideal maye məhlullarda diaqramlar çox müxtəlif olur. Eksperimental materialların bu çoxluğunda məhlulların termodinamikası kifayət qədər ümumi olan bəzi qanunauyğunluqlar verir. Bunlara ilk növbədə Konovalov qaydaları aiddir. Əvvəllər bu qaydalar empirik qanunauyğunluqlar kimi müəyyənləşdirilib, sonralar Gibbs-Dügəm tənliyinin köməyi ilə termodinamik əsaslandırılmışdır. Hal-hazırda onlar Gibbs-Konovalov qaydaları adlanır.

Gibbs-Konovalovun birinci qaydası:

*buxar faza (məhlulun komponentlərini məhlula əlavə etdikdə məhlulun) ümumi buxar təzyiqini yüksəldən komponentlə zəngin olur.*

Gibbs-Konovalovun ikinci qaydası:

*ümumi buxar təzyiqi (qaynama temperaturu)-tərkib ayrılarında ekstremum nöqtəsində tarazlıqda olan buxar və maye fazaların tərkibləri eyni olur.*

Bu qaydaların hər birinin yuxarıda göstərilən diaqramlarda ödənildiyini asanlıqla göstərmək olar. Birinci qaydadan yalnız *ideal maye məhlullarda buxar faza daha uçucu komponentlə zəngin olur* (yuxarıda göstərmişdik) nəticəsi alınır. Bu qaydadan, həmçinin azeotrop qarışıqlar əmələ gətirən məhlullarda tərkibin dəyişməsinin bütün qanunauyğunluqları alınır. Məs., şəkil 5.12 a-da az uçucu komponent A, çox uçucu komponent B-dir. Şəkildən görünür ki, azeotrop tərkibdən (C nöqtəsi) solda buxar faza maye fazaya nəzərən çox uçucu komponentlə zəngindir. Ancaq, azeotrop tərkibdən sağda isə buxar faza az uçucu komponentlə zəngindir.

Birinci qayda həmçinin buxar fazanın tərkibinin mayenin tərkibindən asılılığını izah edir. Şəkil 5.12 c-də təmiz A-dan azeotrop tərkibə (C) qədər məhlula B maddəsinin əlavə olunması ümumi buxar təzyiqini artırır, azeotrop tərkibdən təmiz B-yə B-nin əlavə olunması təzyiqi azaldır. Ona görə də A-C arası  $y_B > x_B$ , C-B arası  $y_B < x_B$  olur. Mənfi kənara çıxmada (şəkil 5.12 f) analogji olaraq əksinə olur.

Konovalovun birinci qaydası kritik (böhran) halından uzaqda bütün məhlullar üçün ödənilir. Konovalovun ikinci qaydası istənilən məhlullar üçün termodinamikanın ümumi qanunudur.

Konovalov qaydalarını Gibbs-Dügem tənliyindən istifadə etməklə termodinamik yolla isbat etmək olar. Bildiyimiz kimi, binar maye məhlullar üçün bu tənlik belədir:

$$n_1 d\mu_1(\text{maye}) + n_2 d\mu_2(\text{maye}) = 0$$

Tənliyin hər tərəfini  $(n_1 + n_2)$ -yə bölsək, alarıq

$$x_1 d\mu_1(\text{maye}) + x_2 d\mu_2(\text{maye}) = 0$$

Maye və buxar tarazlıqda olduqda komponentin bu fazalarda kimyəvi potensialları bərabər olduğundan (buxar fazada  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ )

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0 \quad (5.90)$$

Buradan

$$(1 - x_2) d \ln P_1 = -x_2 d \ln P_2 ; \quad \frac{dP_1}{P_1} = -\frac{x_2}{1-x_2} \frac{dP_2}{P_2}$$

$$dP_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} \frac{P_1}{P_2} dP_2 \quad (5.91)$$

$P_1$  və  $P_2$  buxar fazanın tərkibi ilə belə əlaqədərdir.

$$P_1 = y_1 P = (1 - y_2) P ; \quad P_2 = y_2 P$$

Bunları (5.91)-də nəzərə alaraq

$$dP_1 = -\frac{x_2(1-y_2)}{(1-x_2)y_2} dP_2 \quad (5.92)$$

Ümumi təzyiqlərin parsial təzyiqlərinin cəminə bərabər olduğu üçün yaza bilərik:  $P = P_1 + P_2$ . Bu ifadəni diferensiallayaraq:  $dP = dP_1 + dP_2$

(5.92) tənliyindən  $dP_1$  -in qiymətini bu ifadədə yerinə yazaraq

$$dP = \left[ 1 - \frac{x_2(1-y_2)}{(1-x_2)y_2} \right] dP_2$$

$$dP = \left[ \frac{y_2 - x_2 y_2 - x_2 + x_2 y_2}{(1-x_2)y_2} \right] dP_2 = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} dP_2 \quad (5.93)$$

Sonuncu tənliyin hər tərəfini  $dx_2$ -yə bölək

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \cdot \frac{dP_2}{dx_2} \quad (5.94)$$

(5.94) ifadəsi Konovalovun qanunlarını sübut edir. Nəzərə alaq ki, verilmiş komponentin məhlulda qatılığı artdıqca, onun məhlul üzərindəki parsial təzyiqi də artır. Ona görə də davamlı sistemlərdə həmişə  $\frac{dP_2}{dx_2} > 0$  olur. Həmçinin  $(1 - x_2) > 0$ ,  $y_2 > 0$ . Onda, (5.94) tənliyinə görə  $x_2$  artdıqda ümumi təzyiq artarsa, yəni  $\frac{dP}{dx_2} > 0$  olarsa,  $y_2 - x_2 > 0$ ,  $y_2 > x_2$  olar. Başqa sözlə, ***buxar faza ümumi buxar təzyiqini artıran komponentlə zəngin olur (Konovalovun birinci qanunu)***.

Məlumdur ki, ekstremum nöqtəsində törəmənin qiyməti sıfıra bərabər olur, yəni  $\frac{dP}{dx_2} = 0$ . Ona görə də, bu şərtin ödənməsi üçün  $y_2 - x_2 = 0$  və ya  $y_2 = x_2$  olmalıdır. Başqa sözlə, ***ekstremum nöqtəsində buxarın tərkibi maye məhlulun tərkibi ilə eyni olur (Konovalovun ikinci qanunu)***. Sonuncu bərabərliyə ***Konovalovun ikinci qanununun*** ifadəsi kimi baxmaq olar.

\*\* Aydınır ki, şəkil 5.12 c, f-də  $0 \leq x(y) \leq 1$

\*Azeotropiya hadisəsini ilk dəfə 1810-cu Dalton  $H_2O - HNO_3$  sistemində müşahidə etmişdir. O zaman Dalton hesab etmişdi ki, təzyiqin maksimumu  $H_2O \cdot HNO_3$  birləşməsinin əmələ gəlməsinin nəticəsidir. 1859-cu ildə müəyyən edilmişdir ki, azetropun tərkibi ümumi təzyiqdən asılıdır. Azeotropiya termini elmə 1911-ci ildə daxil edilmişdir.

\* Tarazlıqda olan fazaların tərkibi eyni olan sistemlərə (məs., azetrop qarışıqlara) termodinamik baxımdan bir komponentli kimi baxmaq olar.

\* Əgər komponentlər üçün Raul qanunundan kənar çıxarma müxtəlif tipli olarsa (biri müsbət, digəri mənfi kənara çıxarsa), diaqram daha mürəkkəb ola bilər. Məs., benzol-heksaflüorbenzol sistemində qaynama temperaturu-tərkib diaqramında iki ekstremum (maksimum və minimum) olur.

\****Konovalovun üçüncü qaydası*** da var. Bu qaydaya görə ***izotermik və izobar şəraitdə məhlul və buxarın tərkibi simbat (eyni istiqamətdə) dəyişir:***

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_T > 0 \quad \text{və} \quad \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_P > 0$$

Üçüncü qayda da birinci qayda kimi məhdudiyətlərə malikdir. Maye-buxar sistemlərində bu qayda kritik (böhran) hal yaxınlığında qüvvəsini itirir.

\*Maye fazanın tərkibi sabit qalıb temperatur və ya təzyiqli dəyişdikdə buxar fazanın tərkibinin dəyişməsi Vrevski qaydaları ilə müəyyənə bilər.

**Vrevskinin birinci qaydası:**

-sabit tərkibli məhlulun temperaturu artdıqda onun buxarı parsial molyar buxarlanma istiliyi böyük olan komponentlə zənginləşir.

**Vrevskinin ikinci qaydası:**

-əgər sistem ümumi təzyiqli (qaynama temperaturu) –tərkib diaqramında maksimuma (minimuma) malikdirsə, temperatur artdıqda azeotrop qarışıqda parsial molyar buxarlanma istiliyi böyük olan komponentin miqdarı artır;

-əgər sistem ümumi təzyiqli (qaynama temperaturu) –tərkib diaqramında minimuma (maksimuma) malikdirsə, temperatur artdıqda azeotrop qarışıqda parsial molyar buxarlanma istiliyi az olan komponentin miqdarı artır.

**Vrevskinin üçüncü qaydası:**

-əgər sistem ümumi təzyiqli (qaynama temperaturu) –tərkib diaqramında maksimuma (minimuma) malikdirsə, məhlulun temperaturu və ya təzyiqli dəyişdikdə azeotrop qarışıqlığın tərkibi və buxarın tərkibi eyni istiqamətdə (simbat) dəyişir;

-əgər sistem ümumi təzyiqli (qaynama temperaturu) –tərkib diaqramında maksimuma (minimuma) malikdirsə, məhlulun temperaturu və ya təzyiqli dəyişdikdə azeotrop qarışıqlığın tərkibi və buxarın tərkibi eyni istiqamətdə (simbat) dəyişir.

Vrevski qaydaları da, Konovalov qaydalarında olduğu kimi, kritik haldan uzaqlarda tətbiq oluna bilər.

\* Məhlullar termodinamikasında temperatur, ümumi təzyiqli və tarazlıqda olan fazaların tərkibləri arasında qarşılıqlı asılılığı ya Gibbs-Dügem tənliyinin müxtəlif formalarının, ya da Van-der-Vaals tənliyinin köməyi ilə analiz edirlər. Van-der-Vaals tənliyinin çıxarışı Gibbssin fundamental tənlikləri əsasında aparıla bilər. Çıxarış uzun olsa da tənlikdən çoxsaylı sadə nəticələr alınır. Tarazlıqda olan birinci fazanı ' və ikinci fazanı " işarə etsək, tənlik binar ikifazlı sistemlər üçün diferensial formada aşağıdakı kimi olur

$$\left[ (V'' - V') - (x'' - x') \left( \frac{\partial V'}{\partial x} \right)_{T,P} \right] dP = \left[ (S'' - S') - (x'' - x') \left( \frac{\partial S'}{\partial x} \right)_{T,P} \right] dT + (x'' - x') \left( \frac{\partial^2 G'}{\partial x^2} \right)_{T,P} dx' \quad (5.95)$$

Burada  $x$  –verilmiş kimponentin uyğun olaraq birinci və ikinci fazalarda molar payı;  $V, S, G$  – uyğun olaraq birinci və ikinci fazanın molar həcmi, molar entropiyası, molar Gibbs enerjisidir. Bu tənlikdən ideal məhlullar üçün Raul qanunu alınır. Qeyri-ideal məhlullar üçün bu tənlikdən Konovalov qaydaları; azeotrop qarışıqların xassələri; Vrevski qaydaları; həm fərdi mayelər, həm də sabit tərkibli məhlullar üçün Klauzius-Klapeyron tənliyi; bərk maddələrin

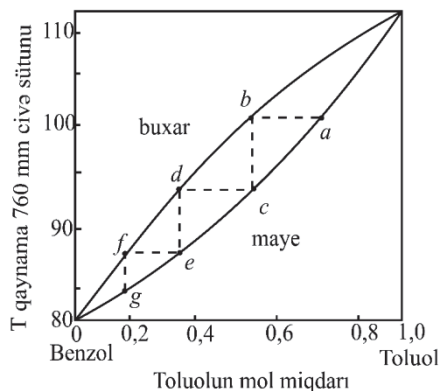


mayelərdə həllolma tənliyi; məhlullar termodinamikasının digər tənlikləri alınır.

### 5.14. Fraksiyalı distillə

Bildiyimiz kimi, maye-buxar sistemində tarazlıqda olan maye və buxarın tərkibinin fərqli olması maye məhlulları distillə üsulu ilə ayırmağa imkan verir. Qaynama temperaturu-tərkib diaqramı üzərində bunun necə baş verdiyinə baxaq. Həmçinin nəzərə alaq ki, məhlul ümumi buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olduqda qaynayır.

Şəkil 5.13-də benzol-toluol sisteminin temperatur-tərkib diaqramı verilmişdir. Qəbul edək ki,  $a$  tərkibli məhlul verilmişdir. Bu məhlulu qızdırdıqda  $a$  nöqtəsində məhluldan ayrılan ilkin buxarın tərkibi  $b$  olacaq. Göründüyü kimi, buxar çox uçucu komponent olan benzolla daha zəngindir. Ona görə də ilkin maye məhlul az uçucu toluolla zənginləşəcək. Bu, birqat distillədir. Göründüyü kimi, birqat distillədə mayeni təmiz komponentlərə ayırmaq mümkün olmur.



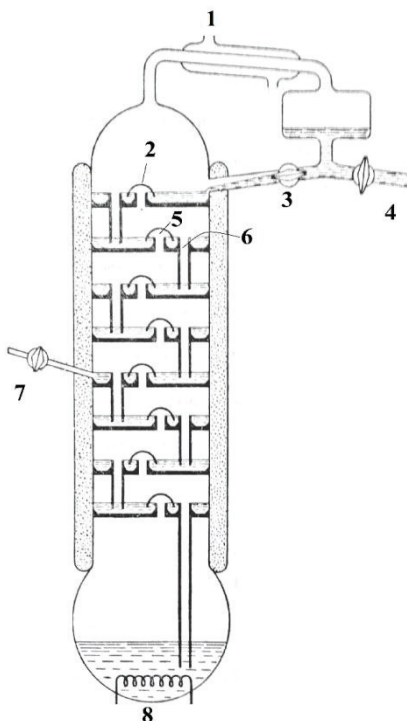
**Şəkil 5.13.** Benzol-toluol sisteminin 1 atm təzyiqdə qaynama temperaturu-tərkib diaqramı

Alınmış  $b$  tərkibli buxarı  $bc$  xətti üzrə soyutsaq kondensləşəcək. Bu mayeni qaynatsaq ilkin alınan buxarın tərkibi  $d$  nöqtəsinə uyğun olacaq ki, o da  $b$  tərkibli buxara nəzərən benzolla daha zəngindir. Bu qaynama və kondensləşmə proseslərini dəfələrlə təkrar etməklə yüksək təmizlik dərəcəsinə malik benzol fraksiyası almaq olar.

Təsvir olunan proses **çoxqat (fraksiyalı) distillə** adlanır. Ancaq praktikada çoxqat distilləni bu cür aparmaq əlverişsizdir. Çünki, bu halda həm çox əmək sərf olunur, həm də alınan təmiz komponentin miqdarı çox az olur. Ona görə də praktikada çoxqat distillə adətən boşqablı və ya nasadkalı kolonlarda, ya da sadəcə olaraq defleqmatordan istifadə etməklə həyata keçirilir.

Kolpak tipli kolonun iş prinsipinə baxaq (şəkil 5.14). Kolonun hər hansı boşqabında olan maye təbəqəsi distillə kolbasındakı qaynayan mayeyə ekvivalentdir. Yuxarıda yerləşən boşqabdakı maye kondensata ekvivalentdir. Buxar kolpaktan keçərək yuxarıya qalxır və qismən kondensləşərək maye ilə

qarışır. Alınan məhlulun bir hissəsi buxarlanır və yuxarıda yerləşən maye təbəqədə kondensləşir. Məhlulun digər hissəsi boru ilə aşağıdakı boşqaba axır. Ardıcıl buxarlanmalar nəticəsində kolonun yuxarı hissəsindən fasiləsiz buxar axını çıxır; ardıcıl kondensləşmələr nəticəsində distillə kubuna (qazanına) maye fasiləsiz axır. Distillə kolonunda maddə azalmasını kompensə etmək üçün kolona yeni məhlul daxil edilir (adətən orta hissədən). Kolonun divarlarında intensiv kondensləşmənin qarşısını almaq üçün kolon yaxşı izolə olunur və ya nəzarət edilən qızdırıcı köynəklə təchiz olunur.



**Şəkil 5.14.** Kolpak tipli rektifikasiya kolonu. 1-soyuducu; 2-kolpak; 3-fleqma; 5-buxar; 6-maye; 7-giriş; 8-qızdırıcı.

Kolonun effektivliyi *nəzəri boşqabların sayı* ilə ifadə olunur. Kolonda nəzəri boşqabların sayı ayrılmanı təmin edən ardıcıl maye-buxar tarazlıqlarının sayına bərabərdir. Nəzəri boşqabların sayı müəyyən dərəcədə defleqmasiya əmsalından, yəni mayenin yuxarıdan kolona qayıtma sürətinin distillatın yığılma sürətinə nisbətindən də asılıdır.

Nəzəri boşqabların sayını kolonda əldə olunan ayrılmanı almaq üçün tarazlıq buxarlanmasını neçə dəfə aparmaq lazım olduğunu hesablamaqla tapmaq olar. Məs., fərz edək ki, rektifikasiya kolonunda benzol-toluol qarışığı distillə olunur. Kolonun kubunda mayenin tərkibi  $a$  nöqtəsinə uyğun gəlir və proses nəticəsində  $g$  tərkibli distillat alınır (şəkil 5.13). Şəklə görə belə distillə üç buxarlanma və kondensləşmə prosesinə ekvivalentdir ( $abc$ ,  $cde$ ,  $efg$  pilləli xətləri). Distillə kubu özü bir nəzəri boşqaba uyğun olduğundan, deməli, kolon iki nəzəri boşqaba malikdir.

\*Məsələ. 1 atm təzyiqdə  $90^\circ\text{C}$ -də qaynayan benzol-toluol qarışığının tərkibini və qaynama zamanı əmələ gələn buxarın tərkibini hesablayın. Məhlulu ideal hesab edin.  $90^\circ\text{C}$ -də  $P_{ben}^0 = 1,345\text{atm}$ ,  $P_{tol}^0 = 0,534\text{atm}$

Həlli: (5.25) tənliyinə görə

$$P = P_{ben}^0 x_{ben} + P_{tol}^0 (1 - x_{ben}) = 1,345x_{ben} + 0,534(1 - x_{ben}) = 1$$

Buradan

$$x_{ben} = 0,574 \quad \text{və} \quad x_{tol} = 1 - 0,574 = 0,426$$

Buxarda benzolun mol payı onun təzyiqinin ümumi təzyiqə olan nisbətinə bərabərdir

$$y_{ben} = \frac{P_{ben}^0}{P} x_{ben} = \frac{1,345}{1} \cdot 0,574 = 0,772$$

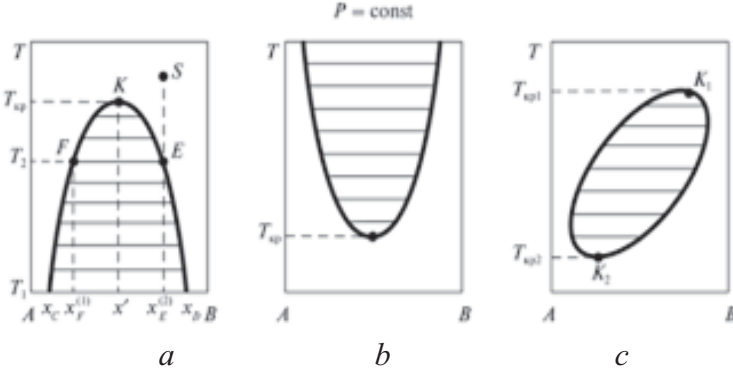
$$y_{tol} = 1 - 0,772 = 0,228$$

### 5.15. Bir-birində məhdud həll olan mayələr

Raul qanunundan müsbət kənaraxıma böyük olduqda ümumi təzyiq-tərkib əyrilərində maksimum əmələ gəlir. Müsbət kənaraxıma daha da artdıqda mayələrin təbəqələşməsi baş verir. Yəni, bir-birində həll olmayan maye təbəqələri yaranır.

Əgər bu maye təbəqələri praktiki olaraq təmiz ilkin komponentlərdən ibarətdirsə, deməli, mayələr bir-birində həll olurlar. Əgər maye təbəqələrində ilkin komponentlərin hər biri olursa, deməli, mayələr bir-birində qismən (məhdud) həll olurlar. Mayələrin məhdud həllolmasını su üzərinə anilin və ya anilin üzərinə su əlavə etməklə müşahidə etmək olar. Verilmiş temperatur və təzyiqdə mayələrin bir-birində həll olması müəyyən həddə qədər, yəni mayələr doyanadək davam edir. Bundan sonra əlavə olunma iki doymuş maye təbəqəsinin (suda anilinin və anilində suyun doymuş məhlulları) əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Şəkil 5.15-də sabit təzyiqdə mayələrin təbəqələşmə temperaturunun tərkibdən asılılığı göstərilmişdir. Şəkillərdə xətlənmiş sahə təbəqələşmə olan sahəni, yəni ikifazlı heterogen sahəni göstərir. Xətlənmiş hissədən kənardakı sahə homogenidir. Heterogen sahəni birfazlı sahədən ayıran xətlər *həllolma əyriləri*dir. Şəkil 5.15-də həllolma əyriləri müxtəlif xarakterə malikdirlər: *a*-da həllolma əyrisi maksimuma, *b*-də minimuma malikdir. Sonuncu şəkildə həllolma əyrisi qapalıdır, yəni həm maksimum, həm də minimuma malikdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi, maksimumdan yuxarıda, minimumdan aşağıda təbəqələşmə itir, sistem homogen olur. Ona görə də ekstremum nöqtələrinin temperaturuna həllolmanın kritik (böhran) temperaturu  $T_{kr}$  deyilir (bu temperaturda iki müxtəlif maye arasındakı fərq yox olur).



**Şəkil 5.15.** Müxtəlif tip sistemlərdə mayelərin bir-birində həll olmasının temperaturdan asılılığı

Praktikada daha çox rast gəlinən yuxarı kritik nöqtəli diaqrama baxaq (şəkil 5.15 a). Şəkildən görünür ki,  $T_1$  temperaturunda təmiz A maddəsinə B maddəsinin əlavə etdikdə əvvəlcə B-nin A-da homogen məhlulu alınır.  $x_C$  nöqtəsində bu məhlul doymuş olur və ümumi tərkibdə B-nin miqdarının artması  $x_D$  tərkibli ikinci maye təbəqəsinin (A-nın B-də doymuş məhlulu) əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Tərkibdə B-nin miqdarının növbəti artmaları tarazlıqda olan maye təbəqələrinin tərkibini dəyişmir (onların tərkibi  $x_C$  və  $x_D$  –dir), yalnız onların nisbi miqdarlarını dəyişir. Yəni, ümumi tərkibdə B-nin miqdarı artdıqca  $x_C$  tərkibli mayenin miqdarı azalır,  $x_D$  tərkibli mayenin miqdarı artır. Ümumi tərkib  $x_D$  olduqda sistem homogen olur (B-nin A-da doymuş məhlulu yox olur).

Diaqramda  $x_C K$  əyrisi B maddəsinin A-da həllolma əyrisi,  $x_D K$  əyrisi A maddəsinin B-də həllolma əyrisidir (aydındır ki, həllolma əyriyələri doymuş məhlullara aiddir). Şəkildən görünür ki, temperatur artdıqca mayelərin bir-birində həllolması artır və kritik temperaturda qeyri-məhdud olur. Heterogen sahədə çəkilmiş üfqü

xətlər konodlardır. Onların həllolma əyriləri ilə kəsişmə nöqtələri tarazlıqda olan mayələrin tərkiblərini göstərir. Məs., heterogen sahədə  $T_2$  temperaturunda tarazlıqda olan fazaların tərkibləri  $F$  (B-nin A-da doymuş məhlulu) və  $E$  (A-nın B-də doymuş doymuş məhlulu) nöqtələrinə uyğundur. Heterogen sahədə tarazlıqda olan mayələrin miqdarlarını *ling* qaydasına görə müəyyən etmək olar.

Şəkil 5.15-də  $S$  fiqurativ nöqtəsinə baxaq. Bu nöqtədə sistem birfazalıdır. Əgər bu tərkibli mayeni  $T_2$  temperaturuna soyutsaq,  $E$  nöqtəsində  $F$  tərkibli ikinci maye fazası əmələ gələcəkdir. Soyutmanı  $T_1$  temperaturuna qədər davam etdirsək, ikinci fazanın miqdarı tədricən artacaq və tarazlıqda olan fazaların tərkibləri  $x_C$  və  $x_D$  olacaq.  $S$  fiqurativ nöqtəsinin tərkibi  $x_E$  olduğundan tarazlıqda olan fazaların mol paylarını *ling* qaydasına görə aşağıdakı kimi tapa bilərik:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{x_C - x_E}{x_E - x_D} \quad (5.96)$$

burada  $x_2$  – A ilə doymuş B-nin məhlulu;  $x_1$  – B ilə doymuş A-nın məhluludur.

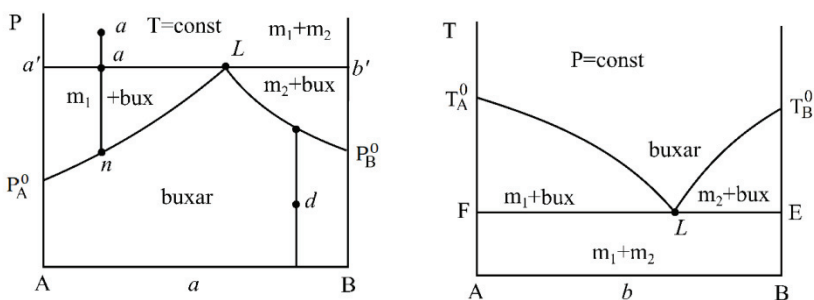
\* Qeyd edək ki, məhdud qarşılıqlı həllolma yalnız mayələrdə deyil, bərk maddələrdə (6-cı fəsilə baxacağıq) və qazlarda da mümkündür. Qazlarda məhdud qarşılıqlı həllolma ideallıqdan çox böyük kənarlaşmalarda (çox yüksək təzyiqlərdə) baş verir. Qazlarda təbəqələşmə ilk dəfə təcrübə olaraq azot-ammonyak sistemində müşahidə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, təzyiqin elə qiyməti mövcuddur ki, ondan kiçik təzyiqlərdə qazlar qeyri-məhdud qarışır. Bu, kritik hala uyğun təzyiqdır. Bu təzyiqdən yüksək təzyiqlərdə təzyiq artdıqca tarazlıqda olan fazaların tərkibləri arasındakı fərq böyüyür. Temperatur artdıqca təbəqələşmə sahəsi kiçilir. Qazların təbəqələşmə izobarları mayələrin yuxarı kritik nöqtəli həllolmasına analojidir (şəkil 5.15 a).

## 5.16. Bir-birində həll olmayan mayelər.

### Su buxarı ilə distillə

Bir-birində praktiki olaraq həll olmayan binar maye sistemlər üzərində buxar təzyiqinə baxaq (şəkil 5.16 a). Bu halda komponentlərin parsial buxar təzyiqləri qarışıqın tərkibindən asılı olmayıb, yalnız temperaturdan asılıdır və təmiz komponentlər üzərindəki təzyiqə bərabərdir. Ümumi buxar təzyiqi parsial təzyiqlərin cəminə bərabər olub, qarışıqın tərkibindən asılı olmur. Ona görə də buxar təzyiqi-tərkib diaqramında komponentlərin ümumi buxar təzyiqi xətti absis oxuna paralel olur (şəkildə  $a'b'$  xətti).

Şəkil 5.16-da absis oxu maye və ya buxarın tərkibini, ordinat oxu ümumi təzyiqi göstərir. Yüksək təzyiqlərdə ( $a'b'$  xəttindən yuxarıda) sistem iki mayedən ibarətdir:  $m_1 + m_2$ . Bunlar praktik olaraq təmiz A və B mayeləridir. Sistem  $a'LP_A^0$  sahəsində  $m_1 + buxar$ ;  $b'LP_B^0$  sahəsində  $m_2 + buxar$ ;  $P_A^0LP_B^0$  xəttindən aşağıda buxar fazadan ibarətdir.



Şəkil 5.16. Bir-birində həll olmayan binar maye sistemi üçün a) təzyiq-tərkib; b) temperatur-tərkib diaqramları

$a$  fiqurativ nöqtəsinə baxaq. Bu halda sistem iki maye təbəqəsindən ibarətdir. Sabit temperaturda təzyiqi azaltsaq  $a'b'$  xəttinə uyğun təzyiqdə (təqribən  $P = P_A^0 + P_B^0$  təzyiqində) buxar



əmələ gələcəkdir. Buxarın tərkibi mayenin tərkibindən asılı olmayıb  $L$  nöqtəsi ilə müəyyənləşir. Əgər təzyiqi azaltmaq məqsədilə həcmi artırısaq,  $L$  tərkibli  $m_1 + m_2$  qarışığı qaynayacaq və təzyiq sabit qalacaqdır (yəni,  $a$  nöqtəsinə uyğun tərkibdəki  $m_2$  –nin hamısı,  $m_1$  –in bir hissəsi qaynayacaq). Nəticədə  $a'L$  xəttindən aşağıda sistem  $m_1 + buxar$  heterogen qarışıqından ibarət olacaq. Təzyiq azaldıqca tarazlıqda olan  $m_1$  və buxarın tərkibi uyğun olaraq  $a'P_A^0$  və  $Ln$  xətti üzrə dəyişəcək.  $n$  nöqtəsinin tərkibi  $a$  nöqtəsinin tərkibi ilə eyni olduğundan, ling qaydasına görə, bu nöqtədə  $m_1$  fazası yox olacaqdır. Ona görə  $n$  nöqtəsinə uyğun təzyiqdən aşağı təzyiqlərdə sistem bir fazalı (yalnız buxar) olacaq.

Əgər  $d$  tərkibli buxar götürüb, onu sıxsaq,  $m$  nöqtəsində  $m_2$  mayesinin ilkin kondensləşməsi baş verəcəkdir. Təzyiqin sonrakı artması zamanı buxarın tərkibi  $mL$  xətti üzrə dəyişəcək.  $L$  nöqtəsində buxar kondensləşdikdə alınan mayenin tərkibi buxarın tərkibi ilə eyni olacaq.

Şəkil 5.16  $a$ -da verilmiş sistem üçün sabit təzyiqdə qaynama temperaturu-təzyiq diaqramı şəkil 5.16  $b$ -dəki kimi olur. Şəkildən görüldüyü kimi, bu halda qarışığın qaynama temperaturu təmiz komponentlərin qaynama temperaturundan aşağı olur və bundan su buxarı ilə distillədə istifadə olunur.

Bəzi mayələr atmosfer təzyiqində qaynama temperaturuna qızdırıldıqda parçalanırlar. Ona görə də belə mayeləri ayırmaq üçün adi distillə üsulu yaramır. Bu halda suda həll olmayan üzvi mayələr üçün *su buxarı ilə distillə üsulu* tətbiq oluna bilər. Şəkil 5.16  $b$ -dən görünür ki, su və onunla qarışmayan üzvi mayenin istənilən nisbətdə olan  $m_1 + m_2$  qarışığını FE xəttinin temperaturuna qızdırısaq  $L$  tərkibli buxar alınacaq. Bu buxar sistemdən çıxarılıb soyudulduqda kondensat suya və qovulan üzvi

maddəyə təbəqələşəcəkdir ki, buradan üzvi maddəni asanlıqla ayırmaq qurutmaq olar.

Bu halda, yuxarıda göstərdiyimiz kimi, qovulan maddələrin nisbi miqdarı (L nöqtəsinin tərkibi ilə müəyyənləşir) ilkin heterogen maye qarışığının tərkibindən asılı olmur. Qovulan qarışıqda su və üzvi maddənin nisbi miqdarını müəyyən edək. Buxarlanan su və üzvi maddənin kütlələrini  $g_{su}$  və  $g_{üz}$  işarə edək.  $g_i = x_i M_i$  və  $x_i = \frac{P_i}{P}$  olduğundan (burada x-komponentin mol payı; M-onun molyar kütləsidir) alarıq

$$\frac{g_{su}}{g_{üz}} = \frac{P_{su}^0 M_{su}}{P_{üz}^0 M_{üz}} \quad (5.97)$$

$$\frac{g_{su}}{g_{üz}} = K \text{ kəmiyyəti } \textit{buxarın sərfiyyat əmsalı} \text{ adlanır.} \quad (5.97)$$

tənliyinə görə su buxarı ilə distillədə buxarın sərfiyyat əmsalı

$$K = \frac{P_{su}^0 M_{su}}{P_{üz}^0 M_{üz}} \quad (5.98)$$

\* Şəkil 5.16 a-da L nöqtəsinin tərkibi adətən təcrübi təyin edilir. Bu tərkib qarışmayan mayelərin parsial təzyiqlərindən asılı olur. Komponentin parsial təzyiqi böyük olduqca tərkibdə onun miqdarı daha çox olur.

\* Sabit temperaturda ayrılmadan qaynayan ikifazlı maye qarışığı *heteroazeotrop* adlanır. Şəkil 5.16-da L tərkibli maye heteroazeotropdur.

\* *Məsələ.* Su və üzvi maddədən ibarət qarışmayan maye sistemi 978 hPa-da 90°C-də qaynayar. Distillatda üzvi maddənin kütlə payı 73%-dir. 90°C-də suyun doymuş buxar təzyiqinin 700,5 hPa olduğunu bilərək üzvi maddənin molyar kütləsini və bu temperaturda üzvi maddənin buxar təzyiqini hesablayın.

*Həlli:* Qarışmayan mayelər parsial təzyiqlərinin cəmi xarici təzyiqə bərabər olduqda qaynadıqlarından

$$P = P_{su}^0 + P_{üz}^0 = 978 \text{ hPa}$$

$$\text{buradan } P_{üz}^0 = 978 - 700,5 = 277,5 \text{ hPa}$$

$$\frac{\omega_{su}}{\omega_{üz}} = \frac{g_{su}}{g_{üz}} \text{ olduğundan (5.97) tənliyindən}$$

$$M_{üz}^0 = \frac{\omega_{üz}}{\omega_{su}} \cdot \frac{P_{su}^0 M_{su}}{P_{üz}^0} = \frac{73}{100 - 73} \cdot \frac{700,5 \cdot 18}{277,5} = 122,9$$

## 5.17. Azeotrop qarışıqların ayrılması üsulları

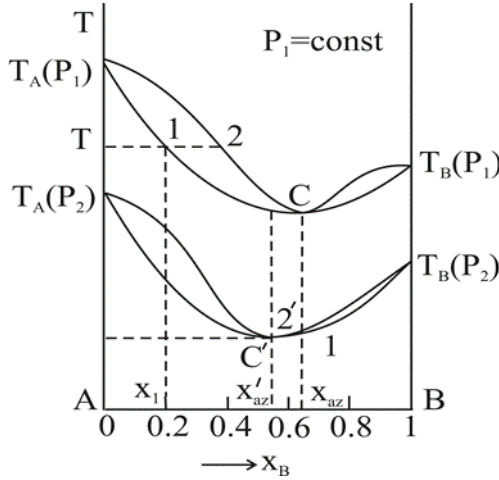
Azeotrop qarışıqlarda maye və buxar fazaların tərkibləri eyni olduğundan onları distillə üsulu ilə tərkib hissələrinə ayırmaq olmur. Buna görə də azeotrop qarışıqları təmiz komponentlərə ayırmaq üçün digər üsullardan istifadə olunur.

**1. Azeotrop qarışığın komponentlərindən birinin kimyəvi birləşdirilməsi.** Bu üsul azeotrop qarışıqdan tərkibdə çox olan komponenti ayırmaq üçün tətbiq olunur. Adətən bu üsuldən o vaxt istifadə olunur ki, tərkibdə az olan komponent bahalı olmur. Bu prosesi mütləq etil spirtinin alınması misalında nəzərdən keçirək. Spirt məhlullarının rektifikasiyası zamanı kolonun kub hissəsində tərkibi 96% spirt və 4% sudan ibarət olan azeotrop qarışıq toplanır. Mütləq spirt almaq üçün azeotrop qarışığı suçəkici reagentlə (kalsium oksid, barium oksid, natrium metalı, kalsium xloridlə) işləyirlər.  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  özünə su birləşdirərək hidrosid əmələ gətirirlər.  $\text{CaCl}_2$  isə kristalhidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) əmələ gətirir. Nəticədə təmiz spirt alınır. Metallik natrium həm su, həm də etil spirti ilə reaksiyaya girərək  $\text{H}_2$  alınır. Spirt ilə reaksiyadan alınmış  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  su ilə reaksiyaya girərək  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  və  $\text{NaOH}$  əmələ gətirir. Bu cür emaldan sonra alınmış qarışığı distillə etdikdə praktik təmiz etil spirti (mütləq (absolyut) spirt) alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, təmiz etil spirti çox hiqroskopikdir. Ona görə də elə şəraitdə saxlanmalıdır ki, su buxarı ilə təmsda olmasın.

**2. Azeotrop qarışığın üçüncü komponent əlavə etməklə ayrılması.** Bu üsulda azeotrop tərkibdə az olan komponent tərkibdə çox olan komponentin bir hissəsi və əlavə olunan üçüncü komponentlə əlaqələnir. Məs., su, etil spirti və benzol tərkibi 74%

benzol+19% etanol+7% su olan və 65 °C -də qaynayan üçlü azeotrop qarışıq əmələ gətirir. 96% spirt + 4% su azeotrop qarışıqından mütləq spirt almaq üçün qarışıqğa hesablanmış miqdarda benzol əlavə edilir. Bu zaman ikifazlı sistem əmələ gəlir. Bu fazalardan biri 65°C-də (1atm təzyiqdə) qaynayan benzol+spirt+su azeotrop qarışıqı, digəri mütləq spirt olur. Azeotrop təbəqəsini distillə etdikdən sonra qalıq mütləq spirdən ibarət olur.

**3. İki kolonda müxtəlif təzyiqlərdə ardıcıl rektifikasiya.** Bildiyimiz kimi, xarici təzyiq dəyişdikdə azeotrop qarışıqın tərkibi dəyişir. Ona görə də azeotrop qarışıqı ayırmaq üçün müxtəlif təzyiqlərdə ( $P_1$  və  $P_2$ ) işləyən iki rektifikasiya kolonundan istifadə edilir. Şəkil 5.17-də azeotrop qarışıq əmələ gətirən sistemin müxtəlif təzyiqlərdə qaynıq temperaturu= -tərkib diaqramları verilmişdir. Göründüyü kimi,  $P_1$  təzyiqində azeotrop qarışıq,  $P_2$  təzyiqinə nəzərən B komponenti ilə daha zəngindir. Qəbul edək ki, bizə  $x_1$  tərkibli qarışıq verilib və həmin qarışıq A və B komponentlərinə ayırmaq tələb olunur. Həmin qarışıq əvvəlcə  $P_1$  təzyiqində işləyən kolona verilir. Qarışıq  $T$  (1 nöqtəsi) temperaturunda qaynayır, bu zaman əmələ gələn ilkin buxarın tərkibi 2 nöqtəsi ilə müəyyənləşir. Rektifikasiya kolonunda baş verən proseslər nəticəsində (bax: 5.14 bölməsi) buxar faza B komponenti, maye isə A komponenti ilə tədricən zənginləşir. Nəticədə qarışıq rektifikasiya olunduqda təmiz A komponentinə və azeotrop qarışıqğa ( $x_{az}$  tərkibli C nöqtəsi) ayrılır.



**Şəkil 5.17.** Azeotrop qarışıq əmələ gətirən binar sistemin müxtəlif təzyiqlərdə temperatur-tərkib diaqramları

Sonra  $C$  tərkibli azeotrop qarışıq  $P_2$  təzyiqində işləyən kolona verilir. Bu təzyiqdə həmin tərkib azeotrop qarışıq deyildir və rektifikasiya zamanı təmiz  $B$  komponenti və yeni tərkibli azeotrop qarışıq ( $x'_{az}$  tərkibli  $C'$  nöqtəsi) alınır. Alınmış azeotrop qarışığa ilkin məhlul əlavə olunaraq birinci kolona verilir və proses bu ardıcılıqla davam etdirilir.

Qeyd edək ki, bir çox hallarda verilmiş iki mayedən ibarət sistem üçün elə təzyiq seçmək olur ki, bu təzyiqdə mayelər azeotrop qarışıq əmələ gətirmirlər. Maye qarışığını həmin təzyiqdə fraksiyalı distillə etməklə komponentləri təmiz halda ayırmaq olur.

### 5.18. Paylanma qanunu. Ekstraksiya

*Əgər iki bir-birində həllolmayan və ya məhdud həllolan maye sistemə hər iki mayədə həllolan üçüncü komponent əlavə edilərsə, onda üçüncü komponent hər iki maye təbəqə arasında müəyyən qatılıq nisbətində paylanır.* Nernst və Şilov göstərmişlər ki, əgər üçüncü komponent həll olduqda tərkibi dəyişmirsə, onda *üçüncü maddənin mayelərdəki qatılıqları nisbəti sabit temperaturda sabit olur.* Məsələn, məlumdur ki, su və karbon 4-xlorid bir-birində həll olmur. Bu sistemə yod daxil etdikdə, yod həm su, həm də  $CCl_4$  təbəqələrində həll olur. Sistemə doymuş məhlul alınana qədər yod əlavə etdikdə, hər iki təbəqədə yodun miqdarı artır, lakin sabit temperaturda hər iki təbəqədəki yodun qatılıqları nisbəti sabit qalır. Yuxarıda göstərilən *paylanma qanunu* adlanır.

Paylanma qanununu termodinamik əsaslandırmaq olar. Əgər üçüncü maddə 1 və 2 mayeləri arasında tarazlıqdadırsa, onda onun 1 və 2 mayelərindəki kimyəvi potensialları bərabərdir

$$\mu'_3 = \mu''_3 \quad (5.99)$$

burada  $\mu'_3$ —üçüncü komponentin birinci maye təbəqəsində;  $\mu''_3$ —isə üçüncü komponentin ikinci maye təbəqəsindəki kimyəvi potensialıdır.

Üçüncü komponentin birinci və ikinci fazalardakı kimyəvi potensialları üçün ( $\mu = \mu^0 + RT \ln a$  tənliyinə əsasən) yaza bilərik

$$\mu'_3 = \mu_3^{0'} + RT \ln a'_3 \quad \text{və} \quad \mu''_3 = \mu_3^{0''} + RT \ln a''_3$$

Tarazlıq halında

$$\mu_3^{0'} + RT \ln a'_3 = \mu_3^{0''} + RT \ln a''_3$$

Burada  $\mu_3^{0'}$  və  $\mu_3^{0''}$ —uyğun olaraq üçüncü komponenti n birinci və ikinci fazalardakı standart kimyəvi potensialları;  $a'_3$  və  $a''_3$  -isə uyğun olaraq üçüncü komponentin birinci və ikinci fazalardakı aktivlikləridir. Sonuncu tənlikdən

$$\ln \frac{a_3'}{a_3''} = \frac{\mu_3^{0''} - \mu_3^{0'}}{RT} \quad \text{və ya} \quad \frac{a_3'}{a_3''} = e^{\frac{\mu_3^{0'} - \mu_3^{0''}}{RT}} \quad (5.100)$$

tənliklərini alırıq. Sonuncu ifadənin sağ tərəfi üçüncü komponentin (həmçinin 1 və 2 mayelərinin) təbiəti və temperaturdan asılı olan sabit kəmiyyətdir, onu  $K$  ilə işarə edək, onda

$$\frac{a_3''}{a_3'} = K \quad (5.101)$$

***K-termodinamik paylanma əmsalı*** adlanır. Adətən üzvi maye –su sistemində üzvi maddədəki qatılığın su fazasındakı qatılığa nisbəti paylanma sabiti kimi götürülür. Aktivlik qatılıqla aşağıdakı kimi əlaqədərdir:  $a = c \cdot \gamma$ . Burada  $c$ - molyar qatılıq,  $\gamma$ -aktivlik əmsalıdır. Bu tənliyi (5.101)-də nəzərə alaraq

$$K = \frac{a_3''}{a_3'} = \frac{\gamma_3'' c_3''}{\gamma_3' c_3'} = K' \frac{\gamma_3''}{\gamma_3'} \\ K' = \frac{c_3''}{c_3'} \quad (5.102)$$

***K'- paylanma əmsalı*** adlanır. Duru məhlullarda  $c_3' \rightarrow 0$  və  $c_3'' \rightarrow 0$  olduqda  $\gamma_3' \rightarrow 1$  və  $\gamma_3'' \rightarrow 1$  olduğundan alırıq

$$K = K' = \frac{c_3''}{c_3'} \quad (5.103)$$

Yəni, duru məhlullarda termodinamik paylanma əmsalı və paylanma əmsalının qiymətləri bərabər olur. Yuxarıdakı ifadələr o hallarda doğrudur ki, həllolan maddə məhlulda tərkibini dəyişməsin, yəni dissosiasiya və ya assosiasiya etməsin. Əgər həllolan maddə məhlulda tərkibini dəyişərsə, onda paylanma əmsalının ifadələri bir qədər mürəkkəbləşir.

Əgər paylanan maddə binar elektrolit olub ikinci maye təbəqəsində dəyişikliyə uğramayıb, birinci təbəqədə dissosiasiya edirsə

$$K' = \frac{c''}{\alpha^2(c')^2} \cdot K_d \quad (5.104)$$

Burada  $C'$  və  $C''$  – paylanan maddənin birinci və ikinci təbəqədə analitik molyar qatılıqları;  $\alpha$  və  $K_d$  – paylanan maddənin birinci təbəqədə dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabitidir.

Əgər paylanan maddə birinci maye təbəqəsində dəyişikliyə uğramayıb, ikinci təbəqədə assosiasiya edirsə (dimerləşirsə)

$$K' = \frac{\beta^{\frac{1}{2}}(c'')^{\frac{1}{2}}}{c'} \cdot \frac{1}{(2K_{as})^{\frac{1}{2}}} \quad (5.105)$$

Burada  $C'$  və  $C''$  – paylanan maddənin birinci və ikinci təbəqədə analitik molyar qatılıqları;  $\beta$  və  $K_{as}$  – paylanan maddənin ikinci təbəqədə assosiasiya (dimerləşmə) dərəcəsi və assosiasiya sabitidir.

Qeyd edək ki, (5.102) tənliyi duru məhlullarda ödənildiyindən (5.104) və (5.105) tənlikləri duru məhlullar üçün doğrudur.

Paylanma qanununun ən geniş tətbiq sahəsi ekstraksiyadır. Məhluldan həllolan maddənin birinci həlledicidə həllolmayan və həllolan maddəni daha yaxşı həlledən ikinci həlledici ilə ayrılması **ekstraksiya** adlanır. Məhlula əlavə edilən ikinci həlledici **ekstragent** adlanır. Paylanma əmsalının qiyməti vahiddən nə qədər böyük olarsa, məhluldan ayrılan maddənin miqdarı da o qədər çox olur. Yəni, ekstraksiya effektiv olur. Ekstraksiya birqat və ya pilləli ola bilər. Birqat ekstraksiyada ekstragent bir dəfəyə məhlula əlavə edilir, pilləli ekstraksiyada isə ekstragent məhlula hissə-hissə əlavə edilir və ekstraksiya bir neçə dəfəyə aparılır. Asanlıqla göstərmək olar ki, ekstraksiya olunan maddənin məhluldan pilləli ekstraksiyası daha əlverişlidir.

Qəbul edək ki,  $V$  litr məhlulda  $g_0$  mol ekstraksiya olunan maddə var. Onda bu məhlula birinci ekstraksiyada  $v$  litr



ekstragent əlavə olunduqda, ilkin məhlulda tarazlıq halında  $g_1 mol$  ekstraksiya olunan maddə qalarsa, ilkin məhlulun qatılığı  $c_1 = \frac{g_1}{V}$ , ekstragentə keçən həllolan maddənin miqdarı  $(g_0 - g_1) mol$ , qatılığı isə  $c_2 = \frac{g_0 - g_1}{v} mol/l$ olar. Onda paylanma əmsalı ( $K'$ ) üçün yaza bilərik

$$K' = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{g_0 - g_1}{v}}{\frac{g_1}{V}} = \frac{(g_0 - g_1)V}{g_1 v} \quad (5.106)$$

Bu ifadədən ilkin məhlulda qalan maddənin mol miqdarı üçün alarıq

$$g_1 = \frac{V}{V + K'v} g_0 \quad (5.107)$$

Ekstragentə keçən maddənin mol miqdarı

$$g_0 - g_1 = \left[ 1 - \frac{V}{V + K'v} \right] g_0 \quad (5.108)$$

olur.

İkinci ekstraksiyada məhlul  $v$  litr ekstragent əlavə etdikdə ilkin məhlulda  $g_2 mol$  həllolan maddə qalır,  $(g_1 - g_2) mol$  maddə isə ekstragentə keçir, yəni

$$K' = \frac{\frac{g_1 - g_2}{v}}{\frac{g_2}{V}} = \frac{(g_1 - g_2)V}{g_2 v}$$

buradan

$$g_2 = \frac{V}{V + K'v} g_1 \quad (5.109)$$

(5.109) ifadəsində (5.107) ifadəsini nəzərə alaraq

$$g_2 = g_0 \left( \frac{V}{V + K'v} \right)^2 \quad (5.110)$$

Əgər ekstraksiyanı  $n$  dəfə aparsaq,  $n$ -ci ekstraksiyadan sonra ilkin məhlulda qalan (ekstraksiya olunmayan) həllolan maddənin mol miqdarı ( $g_n$ ) üçün alarıq:

$$g_n = g_0 \left( \frac{V}{V + K'v} \right)^n \quad (5.111)$$

Onda ekstraksiya olunmuş maddənin miqdarı  $g = g_0 - g_n$  mol olar, yəni

$$g = g_0 \left[ 1 - \left( \frac{v}{v + K'v} \right)^n \right] \quad (5.112)$$

Bu tənlik ekstraksiya olunan maddənin tələb olunan miqdarını ekstraksiya etmək üçün lazım olan pillələrin sayını ( $n$ ) təyin etməyə imkan verir. Bu tənlikdən həmçinin görünür ki, əlavə olunan həlledicinin həcmi  $v$ , paylanma əmsalı  $K'$  və ekstraksiya pillələrinin sayı  $n$  böyük olduqca ekstraksiya daha effektiv olur.

Əgər sərf olunan ekstragentin eyni həcmindən –  $nv$  bir dəfəyə istifadə olunarsa, onda məhluldan ekstraksiya olunmamış həllolan maddənin miqdarı ( $mol$ ) üçün alırıq

$$g_1 = \frac{v}{v + K'nv} g_0 \quad (5.113)$$

Ekstraksiya olunmuş maddə miqdarı

$$g = g_0 - g_1 = \left[ 1 - \frac{v}{v + K'nv} \right] g_0 \quad (5.114)$$

(5.112) və (5.114) tənliklərinin müqayisəsi göstərir ki, eyni həcmli ekstragentdən istifadə etdikdə pilləli ekstraksiyada maddənin daha çox miqdarı ekstraksiya olunur. Beləliklə, pilləli ekstraksiya birqat ekstraksiyadan daha əlverişlidir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, pilləli ekstraksiya çoxlu vaxt və enerji tələb etdiyindən pillələrin sayının çox olması həmişə effektiv olmur.

\* Paylanma qanununda üçüncü komponentin birinci və ikinci maye təbəqəsində qatılığı qatılığın müxtəlif ifadə üsulları ilə (həcm, kütlə və mol payı; molyarlıq və s.) verilə bilər. Hər bir halda paylanma əmsalının qiyməti müxtəlif olacaq.

\* (5.102) tənliyi duru məhlullarda ödənildiyindən və duru məhlullar üçün  $K = K'$  olduğundan (5.106)-(5.114) tənliklərində  $K'$  əvəzinə  $K$  yazmaq olar. Eyni zamanda verilmiş maddənin kütlələri nisbəti onun mol sayları nisbətinə bərabər olduğundan bu tənliklərdə mol sayı əvəzinə kütlə yazmaq olar.

\*Məsələn. Yodun karbon disulfid və su arasında paylanma əmsalı 588-dir. Yodun suda 1q/l qatılıqlı məhlulu karbon disulfidlə qarışdırılır. a) yodun suda 1 litr məhlulu 0,05 litr karbon disulfidlə qarışdırıldıqda; b) yodun suda 1litr

məhlulu 5 dəfə ardıcıl olaraq hər biri 0,01 litr olan karbon disulfidlə qarışdırıldıqda sulu məhlulda qalan yodun kütləsini müəyyən edin.

Həlli: a) (5.111) tənliyində  $n=1$  yazıb sulu məhlulda qalan karbon disulfidin kütləsini hesablaya bilərik

$$g_1 = g_0 \left( \frac{V}{V+K'v} \right)^1 = 1 \cdot \frac{1}{1+588 \cdot 0,05} = 0,033 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ q}$$

b) (5.111) tənliyində  $n=5$  yazıb sulu məhlulda qalan karbon disulfidin kütləsini hesablayaq

$$g_5 = g_0 \left( \frac{V}{V+K'v} \right)^5 = 1 \cdot \left( \frac{1}{1+588 \cdot 0,01} \right)^5 = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ q}$$

## VI FƏSİL. FAZA TARAZLIĞI

### 6.1. Faza tarazlığının əsas anlayışları. Fazalar qaydası

Termodinamik sistemi təşkil edən maddələr bərk, maye, qaz halında olur. Bütün nöqtələrdə tərkib və xassələri eyni olan bircinsli termodinamik sistem *homogen* sistem adlanır. Məsələn olaraq benzol+toloul, xörək duzu+su və s. sistemlərini göstərmək olar.

Homogen sistemə xarici qüvvə təsir edəndə sistemdə tərkib və xassə fasiləsiz dəyişə bilər. Bir-birindən görünə bilən səthlə ayrılan və xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən makroskopik hissələrdən ibarət termodinamik sistem *heterogen* sistem adlanır. Bu sistemlərdə ayırıcı səthlərdə xassə və tərkib sıçrayışla dəyişir. Məs., məhlul-buxar sərhədində sıxlıq kəskin dəyişir.

Heterogen sistem iki və ya daha çox fazadan ibarət olur. Xassələri və tərkibi eyni olan digər hissələrdən görünən səthlə ayrılmış homogen hissələr toplusu *faza* adlanır. Məs., içərisində buz kristalları olan maye su sistemində bütün buz kristalları bir fazadır. Fazaların ölçüsü çox kiçik olmamalıdır. Əks halda səthdəki molekulların xüsusi xassələri sistemin xassələrinə təsir göstərir.

Bir neçə fazadan ibarət sistemdəki tarazlıq *faza tarazlığı* və ya *heterogen tarazlıq* adlanır. Heterogen sistemlərdə tarazlıq halında hər bir komponentin bütün fazalarda kimyəvi potensialları bərabər olur. Həmçinin, verilmiş şəraitdə bütün sistemin termodinamik potensiallarından biri minimal qiymətə və ya entropiya maksimal qiymətə malik olur. Praktikada sabit temperatur və sabit təzyiqlik şəraiti geniş tətbiq olunduğundan heterogen sistemlərdə tarazlığı Gibbs enerjisinə görə qiymətləndirmək əlverişlidir.

İstənilən sayda fazadan və komponentdən ibarət heterogen sistemlərdə tarazlığın ümumi qanunauyğunluqları Gibbs (1876) tərəfindən verilmiş *fazalar qaydası* ilə müəyyənləşir.

Sistemdən ayrılıb və ondan kənarında mövcud ola bilən maddələrə *təşkiledici maddələr* deyilir. Məs., natrium xloridin sulu məhlulunda NaCl və H<sub>2</sub>O təşkiledici maddələrdirlər. Na<sup>+</sup> və Cl<sup>-</sup> ionları təşkiledici maddələr deyillər. Əgər tarazlıqda olan sistemdə kimyəvi reaksiya baş vermirsə, hər bir təşkiledici maddənin miqdarı digər maddələrin miqdarından asılı olmur. Bu halda sistemin fazalarının tərkibi bütün təşkiledici maddələrin qatılıqları ilə müəyyənləşir. Əgər sistemdə reaksiya baş verirsə, tarazlıq halında təşkiledici maddələrin bir hissəsinin qatılığını bilməklə sistemin tərkibini müəyyən etmək olar. Sistemin tərkibini müəyyən etməyə imkan verən təşkiledici maddələrin minimal sayına asılı olmayan təşkiledicilərin və ya *komponentlərin sayı* deyilir. Sistemdə istənilən təşkiledici maddə komponent kimi götürülə bilər.

Sistemin xassələri hansı təşkiledici maddələrin komponent kimi götürülməsindən asılı olmayıb, onların sayından, yəni komponentlərin sayından asılıdır. Tarazlıqda olan sistemdə komponentlərin sayı bərabərdir: *təşkiledici maddələrin ümumi sayı minus onların qatılıqlarını əlaqələndirən tənliklərin sayı*. Bunu bir neçə misalda izah edək. Qaz halında olan hidrogen, helium və neondan ibarət qarışıqda maddələr arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir yoxdur. Ona görə də komponentlərin sayı təşkiledici maddələrin sayına, yəni, üçə bərabərdir.

H<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, HJ qazlarının qarışığında H<sub>2</sub>(q)+J<sub>2</sub>(q)↔2HJ(q) reaksiyası baş verir. Bu maddələrin qatılıqları (parsial təzyiqləri) arasında əlaqə tarazlıq sabiti ilə müəyyənləşir: 
$$K_P = \frac{P_{HJ}^2}{P_{H_2}P_{J_2}}$$

Ona görə də iki təşkeledicinin qatılığını bilməklə üçüncünün qatılığını hesablamaq olar. Uyğun olaraq komponentlərin sayı ikiyə bərabərdir:  $3-1=2$ . Burada 3-təşkeledici maddələrin sayı, 1-onların qatılıqlarını əlaqələndirən tənliklərin sayıdır. Əgər tarazlıqda olan sistemdə  $H_2$  və  $J_2$  qazlarının qatılıqları bərabər olarsa, onda təşkeledicilərin qatılıqlarını əlaqələndirən ikinci tənlik mümkün olur və komponentlərin sayı  $3-2=1$  olur. Doğrudan da  $H_2(q)$ ,  $J_2(q)$ ,  $HJ(q)$  sistemi yalnız  $HJ$ -dan əmələ gəldikdə bu mümkün olur.

$NH_3(q) + HCl(q) \leftrightarrow NH_4Cl(b)$  və  $CaO(b) + CO_2(q) \leftrightarrow CaCO_3(b)$  ikifazalı sistemlərində heterogen tarazlıq sabitini bilməklə təşkeledici maddələrin qatılıqlarını əlaqələndirmək olar. Onda komponentlərin sayı  $3-1=2$  olur. İkinci heterogen sistemdə komponentlərin sayı ikidən az ola bilməz. Çünki,  $CaO(b)$  və  $CO_2(q)$  müxtəlif fazalarda yerləşirlər.

*Heterogen sistemlərdə tarazlıqda olan fazaların tərkibləri eyni olarsa, təşkeledicilərin sayından asılı olmayaraq, bu sistemlərə birkomponentli kimi baxılır.* Məs., azeotrop qarışıqlarda maye  $\leftrightarrow$  buxar tarazlığında maddələr arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir yoxdur. Ancaq, tarazlıqda olan fazalarda təşkeledici maddələrin qatılıqları bərabər olduğundan onların qatılıqlarını əlaqələndirən təşkeledicilərin sayı( $n$ )minus bir sayda

$x_i, \text{buxar} = x_i, \text{maye}$  tənliyi yazmaq olar. Nəticədə komponentlərin sayı  $n - (n - 1) = 1$  olur.

Faza tarazlığında mühüm anlayışlardan biri də sistemin **sərbəstlik dərəcəsidir** (və ya **variantlığıdır**). Sistemin **sərbəstlik dərəcəsi** sistemdə fazaların sayını dəyişmədən sərbəst dəyişən parametrlərin (temperatur, təzyiq, komponentlərin qatılığı) sayıdır. Əgər, sistemin sərbəstlik dərəcəsi birdirsə (məs., maye su və buxardan ibarət birkomponentli sistem), onda sistemdə

fazaların sayını dəyişmədən parametrlərdən yalnız biri (temperatur və ya təzyiq) sərbəst dəyişə bilər. Digər parametr (təzyiq və ya temperatur) də dəyişir, ancaq sərbəst dəyişən parametrdən asılı olaraq (məs., Klauzius-Klapeyron tənliyi üzrə). Əgər sistemin sərbəstlik dərəcəsi sıfırırsa (məs., buz, maye su və buxardan ibarət birkomponentli sistem), onda sistemdə fazaların sayını dəyişmədən heç bir parametr dəyişə bilməz. Təzyiq və ya temperaturun sonsuz kiçik dəyişməsi belə sistemdə fazaların sayını üçdən ikiyə və ya birə azaldır.

Sistemlər komponent, faza və sərbəstlik dərəcələrinin sayına görə təsnif olunurlar. Sistemlər komponentlərin sayına görə birkomponentli, ikikomponentli (bəzən ikili və ya binar sistemlər adlandırılırlar) və s., fazaların sayına görə bir-, iki-, üç fazalı və s. olurlar.

Sərbəstlik dərəcəsinə görə sistemlər sərbəstlik dərəcəsi olmayanlar ( $s=0$ , nonvariant və ya invariant), sərbəstlik dərəcəsi bir olanlar ( $s=1$ , monovariant), sərbəstlik dərəcəsi iki olanlar ( $s=2$ , bivariant) və s. olurlar.

Faza tarazlığının əsas qanunu **Gibbsin fazalar qaydasıdır**. Bu qayda termodinamikanın ikinci qanununun həm maddələrin bir fazadan digər fazaya keçidinə (aqreqat çevrilmələri, bərk maddələrin həllolması və s.), həm də kimyəvi reaksiyaların mümkün olduğu heterogen sistemlərdə çevrilmələrin öyrənilməsinə mühüm təbii qanundur. Fazalar qaydasının çıxarılışına baxaq.

Qəbul edək ki, sistem  $k$  sayda komponentdən və  $f$  sayda fazadan ibarətdir və dayanıqlı tarazlıqdadır. Hər bir fazanın halı temperatur, təzyiq və tərkiblə müəyyən edilir. Tarazlıq halında bütün fazalarda temperatur və təzyiq eyni olur, hər bir komponentin kimyəvi potensialı bütün fazalarda bərabər olur

(heterogen sistemlərdə bütün komponentlər istisnasız olaraq bütün fazaların tərkibinə daxil olurlar).

Verilmiş sistemdə dəyişənlər temperatur, təzyiq və komponentlərin qatılığıdır.  $k$  sayda komponentdən ibarət olan istənilən fazanın tərkibini müəyyən etmək üçün  $(k - 1)$  sayda komponentin qatılığını bilmək kifayətdir. Başqa sözlə hər bir fazada  $(k - 1)$  sayda qatılıq,  $f$  sayda fazadan ibarət olan sistemdə isə  $f(k - 1)$  sayda qatılıq asılı olmayan qatılıqdır. Temperatur və təzyiqi də nəzərə alsaq asılı olmayan dəyişənlərin sayı  $f(k - 1) + 2$  olur.

Dəyişənləri əlaqələndirən tənliklərin sayı heterogen sistemlərdə tarazlıq şərti ilə müəyyənləşir: *verilmiş komponentin müxtəlif fazalarda kimyəvi potensialları eyni olur*. Aşağı indekslərlə sistemin komponentlərini, yuxarı indekslərlə fazaları işarə edək. Onda  $k$  sayda komponentdən və  $f$  sayda fazadan ibarət sistemdə verilmiş komponentin tarazlıqda olan iki fazadakı, kimyəvi potensiallarının bərabərliyi şərtini ifadə edən aşağıdakı tənlikləri yaza bilərik:

$$\begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 \quad ; \quad \mu_1^1 = \mu_1^3 \quad ; \dots \quad \mu_1^1 = \mu_1^f \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 \quad ; \quad \mu_2^1 = \mu_2^3 \quad ; \dots \quad \mu_2^1 = \mu_2^f \end{array}$$

---


$$\mu_k^1 = \mu_k^2 \quad ; \quad \mu_k^1 = \mu_k^3 \quad ; \dots \quad \mu_k^1 = \mu_k^f$$

Aydın ki, bu tənliklərin sayı hər bir komponent üçün  $(f - 1)$  sayda,  $k$  sayda komponent üçün  $k(f - 1)$  sayda olur.

Məlumdur ki, tənliklər sistemində asılı olmayan dəyişənlərin sayı bərabərdir: *dəyişənlərin ümumi sayı minus onları əlaqələndirən tənliklərin sayı*. Onda sistemin sərbəstlik dərəcəsi  $s$  (asılı olmayan dəyişənlərin sayı) üçün aşağıdakı ifadəni alarıq

$$s = f(k - 1) - k(f - 1) + 2 = k - f + 2 \quad (6.1)$$



Bu ifadə *faza tarazlığının əsas qanunu* və ya *Gibbsin fazalar qaydası* adlanır. Bu qaydaya görə, *temperatur və təzyiqin təsir göstərdiyi tarazlıqda olan termodinamik sistemdə sərbəstlik dərəcələrinin sayı bərabərdir: komponentlərin sayı minus fazaların sayı plus iki.*

Əgər sistemdə tarazlığa temperatur və təzyiqdən başqa digər xarici amillər də (məs., elektrik, maqnit sahəsi və s.) təsir göstərsə, onda (6.1) tənliyi belə yazılır

$$s = k - f + n \quad (6.2)$$

burada  $n$ – temperatur və təzyiq də daxil olmaqla sistemə təsir göstərən xarici amillərin sayıdır.

Sistemin sərbəstlik dərəcəsinin ən kiçik qiyməti  $s = 0$  olduğundan (6.2) tənliyinə görə

$$f \leq k + n \quad (6.3)$$

Kondensləşmiş sistemlərdə təzyiqin çox böyük olmayan dəyişməsi tarazlığa praktiki olaraq təsir etmir. Bu halda tarazlığa təsir edən xarici amil yalnız temperatur olduğundan (6.2) tənliyi aşağıdakı kimi olur

$$s = k - f + 1 \quad (6.4)$$

## 6.2. Birkomponentli sistemlərdə faza tarazlığı.

### Suyun hal diaqramı

Birkomponentli sistemlərdə fazalar eyni bir maddənin müxtəlif aqrekat hallarından ibarət olurlar. Əgər maddə bərk halda bir neçə modifikasiyaya malikdirsə, onda bu modifikasiyalardan hər biri ayrıca faza olur. Hər bir faza müəyyən temperatur və təzyiq intervalında davamlı olur. Əgər sistemə təsir göstərən xarici amil yalnız temperatur və təzyiq olarsa, onda  $s = k - f + 2$

tənliyinə görə  $k=1$  olduqda sistemin sərbəstlik dərəcəsi  $s = 3 - f$  olur.

Fazaların minimal sayı bir olduğundan, tənlikdən görüldüyü kimi, bir komponentli sistemlərdə sərbəstlik dərəcələrinin maksimal sayı  $s_{max} = 3 - 1 = 2$  olur. Tarazlıqda olan sistemin sərbəstlik dərəcəsinin minimal qiyməti sıfır olduğundan bir komponentli sistemlərdə birgə mövcud olan fazaların maksimal sayı  $f_{max} = 3 - s_{min} = 3$  olur.

Əgər bərk faza yalnız bir modifikasiyaya malikdirsə, onda tarazlıqda olan fazalar maye, bərk və buxar fazalar olurlar. Bu cür sadə birkomponentli sistemlərdə aşağıdakı ikifazalı tarazlıqlar mümkündür:

1) maye ↔ buxar ; 2) bərk ↔ buxar ; 3) maye ↔ bərk.

Bu tarazlıqlardan hər biri müəyyən  $p = f(T)$  əyrisi ilə xarakterizə olunur.  $p = f(T)$  tarazlıq əyrilərini analitik olaraq Klapeyron tənliyi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (6.5)$$

ilə və ya təcrübi müəyyən etmək olar.

Heterogen sistemlərdə tarazlıqda olan fazaların halını müəyyən edən parametrlər arasında analitik əlaqələr (hal tənlikləri) adətən məlum deyildir. Məlum olan hallarda da onlar çox mürəkkəb olurlar və onlardan istifadə səmərəsiz olur. Ona görə də praktikada sistemin halını müəyyən edən parametrlər arasında qrafik asılılıqdan-hal diaqramlarından geniş istifadə olunur. ***Sistemdə fazaların tarazlıq halının xarici şəraitdən və ya tərkibdən asılılığını ifadə edən diaqramlar hal diaqramları və ya faza diaqramları adlanırlar.***

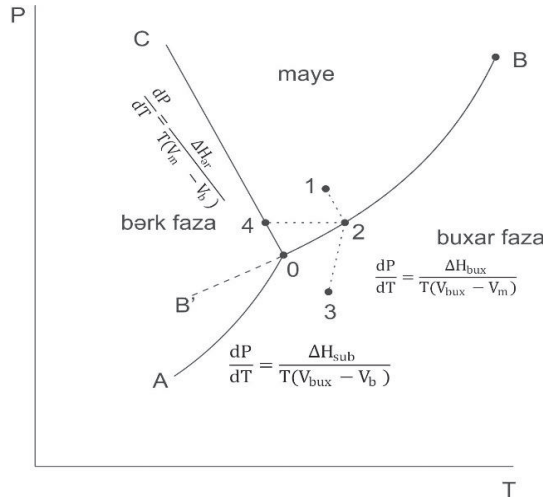
Şəkil 6.1-də orta təzyiqlərdə (bir neçə yüz atm-ə qədər) suyun hal diaqramı verilmişdir. Əyrilər diaqramı üç sahəyə bölürlər. Hər

bir sahə suyun aqreqat hallarından (maye, bərk və buxar fazalar) birinə uyğundur. Əyrilər uyğun iki faza arasındakı tarazlığı xarakterizə edir. OB əyrisi maye suyun doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını xarakterizə edir və buxarlanma əyrisi adlanır (bu əyri B kritik (böhran) nöqtəsində kəsilir, çünki daha yüksək temperaturlarda maye və buxar arasında bütün fərqlər itir. Su üçün kritik temperatur 647,1 K, kritik təzyiq 22,06 MPa-dır); OA əyrisi buz üzərindəki doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir və süblimə əyrisi adlanır; OC əyrisi suyun donma temperaturunun xarici təzyiqdən asılılığını xarakterizə edir və ərimə əyrisi adlanır. Bu üç əyri üçlü nöqtə adlanan O nöqtəsində kəsişirlər. Bu nöqtədə buxar, maye və bərk fazalar eyni zamanda tarazlıqda olurlar.

Bir fazalı sahələrdə (məs., 1 nöqtəsində) sərbəstlik dərəcələrinin sayı

$$s = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Bu onu göstərir ki, sistemdə fazaların sayını və növünü dəyişmədən temperatur və təzyiqi müəyyən həddə qədər sərbəst dəyişmək olar. Sistemdə iki faza olduqda (məs., 2 nöqtəsində) sərbəstlik dərəcələrinin sayı  $s = 1 - 2 + 2 = 1$ . Deməli, parametrlərdən yalnız biri (temperatur və ya təzyiq) sərbəst dəyişə bilər. İkinci parametr birincidən asılı olaraq (6.5) tənliyi üzrə dəyişir, əks halda sistemdə fazaların sayı dəyişir (şəkildə uyğun ikifazlı tarazlıqlar üçün Klapeyron tənlikləri verilmişdir).



**Şəkil 6.1.** Orta təzyiqlərdə suyun hal diaqramı  
( $p < 25$  MPa)

OB əyrisi üzərində 1 atm təzyiqə uyğun temperatur *normal qaynama temperaturu* adlanır. Şəkildə ifrat soyudulmuş maye və buxar metastabil tarazlığına OB' əyrisi uyğundur. Göründüyü kimi, istənilən temperaturda OB' əyrisində doymuş buxar təzyiqi OA əyrisindən yüksəkdir. Deməli, ifrat soyudulmuş mayenin kimyəvi potensialı bərk fazanın kimyəvi potensialından böyükdür. Məhz bu səbəbdən ifrat soyudulmuş mayeyə nəzərən bərk faza daha davamlı olur.

Qeyd edək ki, su üçün maye fazanın sıxlığı bərk fazanın sıxlığından böyük olduğundan maye ↔ bərk tarazlığı üçün (6.5) tənliyində  $\frac{dp}{dT} < 0$  olur. Ona görə də maye ↔ bərk tarazlığını əks etdirən OC xətti aşağıdan yuxarı soldan sağa deyil (əksər maddələr üçün belədir), sağdan sola yönəlmişdir və təzyiq artdıqca buzun ərimə temperaturu aşağı düşür.

OB və OA əyrləri də (6.5) tənliyinə uyğundur. AO əyrisi OB

əyrisinə nəzərən daha da kəskindir (ona çəkilməmiş toxunanın absis oxundan meyl bucağı daha böyükdür). Bu onunla izah olunur ki, süblimə entalpiyası buxarlanma entalpiyasından böyükdür ( $\Delta H_{sub} = \Delta H_{er} + \Delta H_{bux}$ ).

Əgər tarazlıqda üç faza ( bərk, maye, buxar ) olarsa, onda  $s = k - f + 2 = 3 - 3 = 0$  . Bu halda sistemin sərbəstlik dərəcəsi sıfır olduğundan sistemdə fazaların sayını dəyişmədən heç bir parametri dəyişmək olmaz. Hər hansı bir parametrin dəyişməsi iki fazanın yox olması ilə nəticələnir (Temperatur və təzyiqin hər ikisinin eyni zamanda müəyyən dəyişməsində fazaların yalnız biri yox ola bilər). Üç fazanın tarazlıqda olduğu hala həndəsi olaraq üçlü nöqtə adlanan O nöqtəsi uyğun gəlir. Bu nöqtədə buxarlanma, süblimə və ərimə ayrılırları kəsişirlər. Suyun üçlü nöqtəsinə  $t = 0,0100^{\circ}\text{C}$  və  $p = 6,09 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  (4,579 mm.c.st.) uyğundur. Atmosfer təzyiqində havada buz daha aşağı temperaturda ( $0^{\circ}\text{C}$ ) əriyir. Bu halda ümumi təzyiq 1atm olsa da su buxarlarının parsial təzyiqi 4,579 mm.cv.st. olur.

Havada atmosfer təzyiqində suyun üçlü nöqtəsinin temperaturunun azalması iki səbəblə izah olunur: 1) maye suda havanın həll olması donma temperaturunu  $0,0024^{\circ}\text{C}$  aşağı salır; 2) təzyiqin 4,579 mm.c.st.-dan 1 atm-ə artması donma temperaturunu  $0,0075^{\circ}\text{C}$  azaldır.

Təzyiq və temperatur dəyişmələri zamanı suyun faza çevrilmələrinə baxaq. 3 fiqurativ nöqtəsinə götürək (hal diaqramında hər hansı bir nöqtə fiqurativ nöqtə adlanır. Fiqurativ nöqtə sistemin halını (temperatur, təzyiq, çoxkomponentli sistemlərdə - qatılıq) xarakterizə edir). Bu nöqtədə sistem buxar halındadır. 3 nöqtəsində sistemin sərbəstlik dərəcəsi iki olduğundan həm temperatur, həm də təzyiq sistemdə fazaların sayını dəyişmədən sərbəst dəyişə bilər. Temperatur və təzyiqi elə dəyişə bilərik ki,

sistem OB əyrisinin üzərində yerləşən 2 fiqurativ nöqtəsinə gəlsin. Bu nöqtəyə çatdıqda sistemdə buxarın kondensləşməsi başlayır, sistem iki fazalı və monovariant olur. Sistemdə buxar tam yox olmayana qədər sistemin halı 2 nöqtəsi ilə xarakterizə olunur. Buxar faza yox olduqdan sonra sistem birfazlı maye halda olduğundan həm təzyiq, həm də temperaturu sərbəst dəyişməklə 1 fiqurativ nöqtəsinə gəlmək olar. Əgər 2 nöqtəsində sistemin təzyiqini sabit saxlayıb temperaturunu azaltsaq sistem 4 nöqtəsinə çatdıqda bərk fazanın ilkin kristalları əmələ gələcəkdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, atmosfer təzyiqində müxtəlif maddələrin qızdırılması zamanı onların əriməsi və ya süblimə etməsi həmin maddənin üçlü nöqtəsinin təzyiqindən asılıdır. Əgər üçlü nöqtədə təzyiq 1 atm-dən aşağıdırsa, (məs., su kimi maddələrdə) onda həmin maddə atmosfer təzyiqində qızdırıldıqda əvvəlcə əriyəcəkdir (OC xəttinə çatdıqda), sonra buxarlanacaqdır (OB əyrisinə çatdıqda). Əgər üçlü nöqtənin təzyiqi 1 atm-dən böyükdürsə (məs., karbon dioksiddə 5,1 atm-dir), onda həmin maddəni atmosfer təzyiqində qızdırdıqda maddə süblimə edəcəkdir (belə maddələr üçün 1 atm təzyiqdə temperaturdan asılı olmayaraq maye↔qaz tarazlığı mümkün deyil). Belə maddələrin əriməsi üçün xarici təzyiq üçlü nöqtə təzyiqindən böyük olmalıdır. Üçlü nöqtə təzyiqi 1 atm-dən kiçik olan maddələrin süblimə etməsi üçün onların qızdırılması üçlü nöqtə təzyiqindən aşağı təzyiqlərdə aparılmalıdır. Məs., buz 1 mm.cv.st. təzyiqdə qızdırsa, buz süblimə edəcəkdir.

\*Biz orta təzyiqlərdə suyun hal diaqramına baxdıq. Yüksək təzyiqlərdə buzun altı modifikasiyası mümkündür. Ona görə də hal diaqramı mürəkkəb olur. Qeyd edək ki, adi buzdan fərqli olaraq digər modifikasiyaların sıxlıqları maye suyun sıxlığından böyükdür.

\*Hal diaqramları faza tarazlıqları termodinamikasının həndəsi ifadəsidir. Hal-hazırda öz başlanğıcını Gibbsin elmi işlərindən götürən *həndəsi*

*termodinamika* adlanan elm sahəsi maraqlıdır. Bu elm sahəsinin əsas predmeti maddi cisimlərin fiziki-kimyəvi xassələri arasında əlaqələrin və onların həndəsi təsvirlərə transformasiyasının (çevrilmələrinin) tədqiqidir. Həndəsi təsvirlərin analiz və şərhini analitik üsullar tətbiq etmədən həmin əlaqələrin dəqiq xüsusi qanunlarını müəyyənləşdirməyə imkan verir.

\*Məsələn. 1013 hPa təzyiqdə qaynama temperaturunda suyun buxarlanma istiliyi 2255,1 kC/kq-dır. Atmosfer təzyiqində qaynama temperaturu yaxınlığında temperaturu 1 K artırıqda buxar təzyiqinin dəyişməsinə hesablayın.

*Həlli:* Suyun molyar buxarlanma istiliyi  $\Delta H = 2255,1 \frac{\text{kC}}{\text{kq}} \cdot 18 \frac{\text{q}}{\text{mol}} = 40,592 \frac{\text{kC}}{\text{mol}}$ ; suyun molyar həcmnin dəyişməsi (maye suyun həcmi nəzərə alınaraq, buxarı ideal hesab edirik)  $\Delta V = V_{\text{bux}} = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \cdot 373}{101300} = 0,0306 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ ;  $\Delta T = 1 \text{K}$ .

(6.5) tənliyində sonsuz kiçik dəyişənləri sonlu dəyişənlərlə əvəz edək. Onda  $\Delta P = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \cdot \Delta T = \frac{40592}{373 \cdot 0,0306} \cdot 1 = 3560 \text{Pa}$

### 6.3. Mono-və enantiotrop faza keçidləri.

#### Kükürdün hal diaqramı

Biz suyun hal diaqramına baxdıq. Ancaq əksər birkomponentli sistemlərin hal diaqramı (o cümlədən yüksək təzyiqlərdə suyun hal diaqramı) daha mürəkkəb olur. Bunun səbəbi *polimorfizmdir*. Əgər bərk maddə bir neçə kristal polimorf modifikasiya əmələ gətirə bilirsə, onda maddənin p-T hal diaqramında polimorf modifikasiyalar arasında mono- və enantiotrop faza keçidləri fərqləndirilir.

Qəbul edək ki, hər hansı A maddəsinin iki  $\alpha$  və  $\beta$  modifikasiyaları mövcuddur. Bu modifikasiyalar üzərində buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığına baxaq.

Şəkil 6.2a-da AA' və BB' ayrılıqları uyğun olaraq  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalar üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir. Başqa sözlə bu ayrılıqlar  $\alpha \leftrightarrow$  buxar və  $\beta \leftrightarrow$  buxar ta-

razlıqlarını xarakterizə edirlər. Diaqramdan görüldüyü kimi,  $T_0$  temperaturundan aşağı temperaturlarda  $\beta$ -modifikasiyanın buxar təzyiqi  $\alpha$ -modifikasiyanın buxar təzyiqindən yüksəkdir. Ona görə də bu temperaturlarda  $\alpha$ -modifikasiya daha davamlıdır.

$T_0$  temperaturunda (O nöqtəsində)  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalarının buxar təzyiqləri eyni olurlar (AA' və BB' əyriləri kəsişirlər). Deməli, termodinamik baxımdan O nöqtəsinə uyğun təzyiq və temperaturda hər iki modifikasiya davamlı olub, birgə mövcud olurlar. Başqa sözlə O nöqtəsi  $\alpha \leftrightarrow \beta$  qarşılıqlı keçid nöqtəsidir.

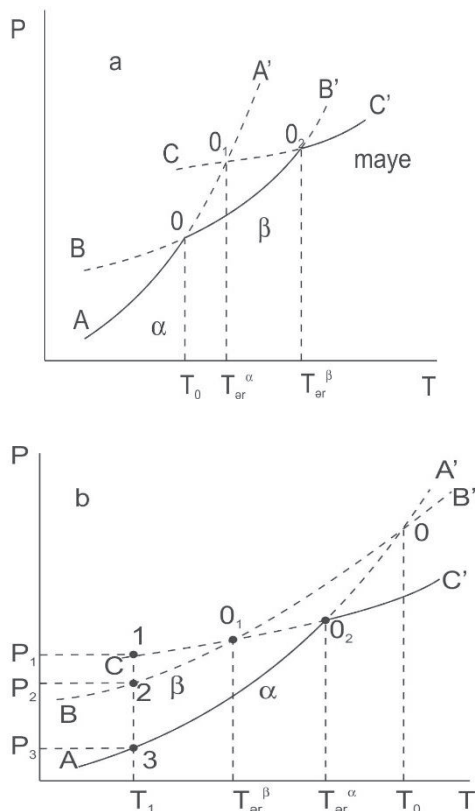
Temperatur  $T_0$ -dan böyük olduqda  $\alpha$ -modifikasiyanın doymuş buxar təzyiqi  $\beta$ -modifikasiyanın doymuş buxar təzyiqindən böyük olur. Ona görə də  $T > T_0$  temperaturlarında  $\beta$ -modifikasiya davamlı olur (Ancaq, qeyd etmək lazımdır ki, davamsız modifikasiyanın yanında davamlı modifikasiyanın kiçik kristalları olmadıqda davamsız modifikasiya uzun müddət mövcud ola bilər).

Beləliklə,  $T_0$  temperaturundan aşağıda  $\alpha$ -, yuxarıda  $\beta$ -modifikasiya davamlı olur.  $T_0$  temperaturunda  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalar bir-birinə qarşılıqlı çevrilirlər. Temperatur artdıqda  $\alpha$ -modifikasiya  $\beta$ -modifikasiyaya, azaldıqda  $\beta$ -modifikasiya  $\alpha$ -modifikasiyaya çevrilir. ***İki kristallik modifikasiyanın qarşılıqlı çevrilməsi şəraitdən asılı olaraq həm düz, həm də əks istiqamətdə özbaşına baş verə bilirsə, belə polimorf çevrilmələr enantiotrop çevrilmələr adlanırlar.*** Məs., kükürd, dəmir, titan enantiotrop çevrilməyə uğrayırlar.

Şəkil 6.2 a-da CC' əyrisi maye üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını xarakterizə edir. Ona görə də  $O_1$  və  $O_2$  nöqtələləri  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalarının əriməsinin



xarakterizə edirlər. Uyğun olaraq  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalarının erimə temperaturları  $T_{\text{er}}^{\alpha}$  və  $T_{\text{er}}^{\beta}$  olur.



**Şəkil 6.2.** Enantiotrop (a) və monotrop (b) faza keçidinə malik birkomponentli sistemlərin hal diaqramı

Elə naddələr də mövcuddur ki, onlarda kristallik modifikasiyaların qarşılıqlı çevrilməsi yalnız bir istiqamətdə özbaşına baş verir. Məs., fosfor, karbon, kalsium karbonat və s. ***Yalnız bir istiqamətdə özbaşına baş verən polimorf çevrilmələr monotrop çevrilmələr adlanırlar.***

Şəkil 6.2 b-də monotrop çevrilməyə uğrayan maddənin hal diaqramı verilmişdir. AA' və BB' əyriləri  $\alpha$ - və  $\beta$ -modifikasiyalar üzərində, CC' maye üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir. O<sub>2</sub> nöqtəsində  $\alpha$ - modifikasiya əriyir. Hal diaqramından göründüyü kimi,  $T_{\alpha r}^{\alpha}$  temperaturundan aşağı temperaturlarda  $\alpha$ - modifikasiya,  $T_{\alpha r}^{\alpha}$  temperaturundan yuxarı temperaturlarda maye faza daha davamlıdır. Çünki, bu temperaturlarda həmin fazalar üzərində buxar təzyiqi daha kiçikdir. Heç bir temperaturda  $\beta$ - modifikasiya davamlı olmur.

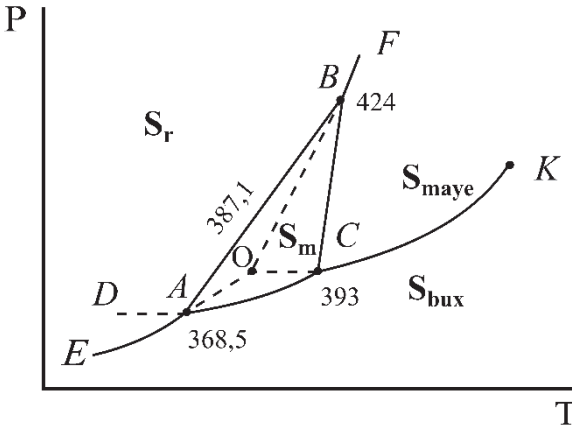
AA' və BB' əyrilərinin kəsişdiyi O nöqtəsinin temperaturu  $T_0$ , yəni modifikasiyaların qarşılıqlı çevrilmə temperaturu  $\alpha$  və  $\beta$  modifikasiyalarının ərimə temperaturlarından yüksəkdir. Kristal maddələri ərimə temperaturundan yuxarı ifrat qızdırmaq mümkün olmadığından monotrop çevrilmədə polimorf modifikasiyaların hər iki istiqamətdə özbaşına qarşılıqlı çevrilməsi mümkün olmur. Ona görə də bəzən O nöqtəsinə modifikasiyaların *xəyali qarşılıqlı çevrilmə nöqtəsi* də adlandırırlar (enantiotrop çevrilməyə uğrayan maddələrdə modifikasiyaların qarşılıqlı çevrilmə temperaturu onların ərimə temperaturlarından kiçik olur).

$\alpha$ -modifikasiya qızdırıldıqda  $T_{\alpha r}^{\alpha}$  temperaturunda əriyir və maye fazaya çevrilir ( $\beta$ -modifikasiyaya çevrilə bilmir). Maye fazanı  $T_1$  temperaturuna ifrat soyutsaq (1 nöqtəsi, təzyiq  $p_1$ ) ondan əvvəlcə metastabil  $\beta$ -modifikasiya kristallaşacaqdır (2 nöqtəsi, təzyiq  $p_2$ ), müəyyən müddətdən sonra 3 nöqtəsində ( $p_3$  təzyiqində) metastabil  $\beta$ -modifikasiya stabil  $\alpha$ -modifikasiyaya çevriləcəkdir. Bu asılılıq *Ostwald qaydasını* əks etdirir. Bu qaydaya görə ***sistem ən az davamlı haldan ən davamlı hala tədricən keçir.***

Monotrop çevrilməyə misal olaraq benzofenonun çevrilmələrini göstərmək olar. Onun modifikasiyalarının ərimə

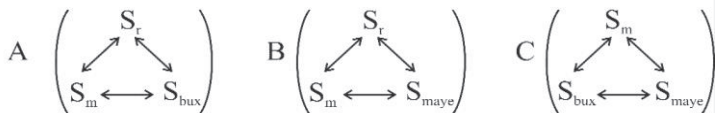
temperaturu 321 və 298 K-dir. Birinci modifikasiya stabildir və heç bir şəraitdə ikinci modifikasiyaya çevrilir. Lakin, ifrat soyudulmuş maye benzofenondan tədricən ikinci modifikasiya kristallaşa bilər.

Enantiotrop çevrilməyə misal olaraq rombik kükürdün monoklinikə və əksinə çevrilməsini göstərmək olar. Şək.6.3-də kükürdün hal diaqramı verilmişdir. Şəkildə rombik ( $S_r$ ), monoklinik ( $S_m$ ), maye ( $S_{maye}$ ) və buxar ( $S_{bux}$ ) fazaların mövcud olduğu sahələr aydın görünür. Şəkildəki əyrilər uyğun olaraq aşağıdakı ikifazlı tarazlıqları xarakterizə edirlər: EA ( $S_r \leftrightarrow S_{buxar}$ ), AC ( $S_m \leftrightarrow S_{buxar}$ ), CK ( $S_{maye} \leftrightarrow S_{buxar}$ ), AB ( $S_r \leftrightarrow S_m$ ), CB ( $S_m \leftrightarrow S_{maye}$ ), BF ( $S_r \leftrightarrow S_{maye}$ ).



Şəkil 6.3. Kükürdün hal diaqramı

Diaqramda dörd üçlü nöqtə vardır. Bu üçlü nöqtələrin üçündə (A, B və C nöqtələrində) sistem davamlıdır. Bu nöqtələrdə aşağıdakı tarazlıqlar mövcuddur:



Bu tarazlıqlarda hər bir faza birbaşa digər iki faza ilə tarazlıqda olur.

O üçlü möqtəəsində ifrat qızdırılmış rombik kükürd, ifrat soyudulmuş maye kükürd və təzyiqli monoklinik kükürdlə tarazlıqda olan buxarın təzyiqindən böyük olan buxar tarazlıqdadırlar. O nöqtəsində üç davamsız faza tarazlıqda olduğundan bu nöqtədə sistem metastabildir.

Rombik kükürd qızdırıldıqda 368,5 K temperaturda monoklinik kükürddə, monoklinik kükürdü soyutduqda 368,5 K temperaturda rombik kükürdə çevrilir (çevrilmə ani baş vermir və müəyyən müddət tələb edir). Bu temperaturda hər iki modifikasiya tarazlıqda olur. Əgər rombik kükürdü sürətli qızdırsa, onda rombik kükürd monoklinik kükürdə çevrilmədən O nöqtəsində 387,1K temperaturda əriyəcəkdir.

\* Məsələ. 1013 hPa təzyiqdə rombik kükürdün monoklinik kükürdə çevrilmə temperaturu 95,5°C , çevrilmə istiliyi 13,05kJ/kq,  $dT/dP=0,0394 \cdot 10^{-5} K \cdot Pa^{-1}$ -dir. Monoklinik və rombik kükürdün molyar həcmələri fərqlərini hesablayın.

Həlli: (6.5) tənliyindən alırıq 
$$\Delta V = \frac{\Delta H}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{13,054 \cdot 18}{368,5} \cdot 0,0394 \cdot 10^{-5} = 2,51 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{mol}$$

## 6.4. İkikomponentli sistemlər.

### Fiziki-kimyəvi analiz. Termiki analiz.

Gibbsin fazalar qaydasına uyğun olaraq təzyiqli və temperaturun təsir göstərdiyi 2 komponentli sistemlərdə sərbətlilik dərəcəsi  $s = k - f + 2 = 4 - f$  olur. Gördüyümüz

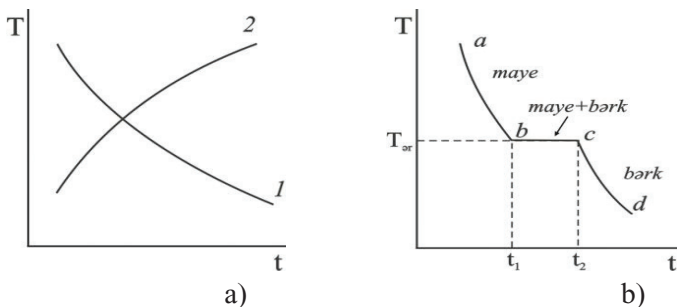
kimi, eyni zamanda tarazlıqda maksimum 4 faza ola bilər. Bu halda sistem invariant olur. Uyğun olaraq 3 fazalı tarazlıq monovariant, 2 fazalı divariant, 1 fazalı trivariant olur. Yəni, bu halda 3 parametrlə sərbəst dəyişə bilər. İkkikomponentli sistemin hal tənzimləmələrində dəyişənlərin sayı 4 –dür ( $T, p, x_1, x_2$ ). Lakin,  $x$  dəyişənləri arasında əlaqə olduğundan ( $x_1 + x_2 = 1$ ) sistemin ümumi halını 3 parametrlə ( $T, p, x_1$ ) xarakterizə edir. Ona görə də ikili (binar) sistemlərin hal diaqramları həcmli olurlar. Diaqramları həcmli vermək çətin olduğundan praktikada həmin həcmli diaqramın müxtəlif kəsikləri olan  $p$ - $x$ ,  $T$ - $x$  müstəvi diaqramlardan geniş istifadə olunur.

Çox komponentli sistemlərin öyrənilməsində fiziki-kimyəvi analizdən geniş istifadə olunur. Bu üsul preparativ üsuldan onunla fərqlənir ki, sistemdə olan maddələr sistemdən ayrılmadan onlar arasında qarşılıqlı təsir müəyyənləşdirilir. Fiziki-kimyəvi analiz kimyəvi termodinamikanın tarazlıq təliminə əsaslanır və tarazlıqda olan sistemin fiziki xassələrinin onun tarazlıq halını xarakterizə edən faktorlardan ( $p, T, \text{tərkib}$ ) asılılığını öyrənir. Adətən tərkib-xassə diaqramları əsasında sistemin komponentlərinin qarşılıqlı təsirinin xarakterini, tarazlıqda olan fazaların mövcud olma şərtlərini və onların tərkibini müəyyən etmək olur. Hal diaqramlarının tədqiqi Kurnakov tərəfindən müəyyən edilmiş iki prinsipə əsaslanır: *arasıkəsilməzlik və uyğunluq prinsipləri*. ***Arasıkəsilməzlik prinsipinə görə*** tarazlıqda olan sistemin halını təyin edən parametrlər (məs.,  $p, T, x$ ) arasıkəsilmədən dəyişdikdə sistemdə hər bir fazanın xassələri, sistemdəki fazaların sayı və xarakteri dəyişməyənədək, arasıkəsilmədən dəyişir. ***Uyğunluq prinsipinə görə*** sistemdə tarazlıqda olan fazalar kompleksinə və ya ayrılıqda hər hansı fazaya müəyyən bir həndəsi təsvir uyğun gəlir. Məs.,  $p$  və  $T$  təsir

göstərdiyi ikikomponentli sistemlərdə 4 faza tarazlığına nöqtə (sistem nonvariantdır), 3 faza tarazlığına xətt (sistem monovariantdır), 2 faza tarazlığına səth (sistem bivariantdır), 1 faza tarazlığına həcm (sistem trivariantdır) uyğun gəlir.

Fiziki-kimyəvi analizin əsas tədqiqat üsullarına termiki analiz, rentgen-faza analizi, mikrostruktur analizi, mikrobərəkliyin ölçülməsi və s. aiddir. Ən geniş istifadə olunan üsul termiki analizdir. Termiki analiz iki variantda həyata keçirilir: a) vizual üsul, b) temperatur –zaman əyriləri üsulu.

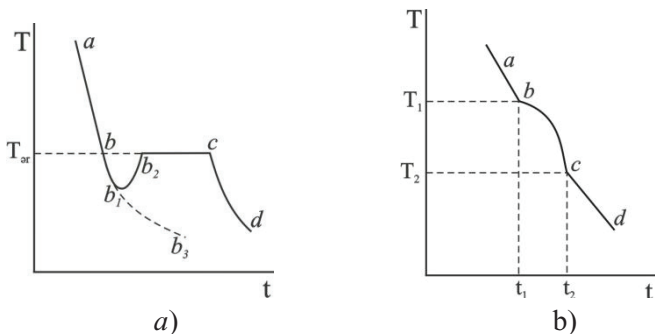
Vizual üsulda məlum tərkibli şəffaf məhlul tədricən soyudulur və ilkin kristalların ayrılma temperaturu qeyd edilir (bu zaman məhlulda bulantı əmələ gəlir). Sonradan sistem kristallar tam əriyənədək, yəni, şəffaflaşanadək qızdırılır və bu temperatur da qeyd edilir. Ölçmə qızma və soyuma zamanı temperaturlar fərqi 0,1K olanadək davam etdirilir. Üsulun mənfi cəhəti odur ki, tam kristallaşmanı müəyyən etmək mümkün olmur. Qeyri-şəffaf mayeləri, bərk halda olan maddələri tədqiq etmək mümkün olmur. Ona görə də praktikada temperatur–zaman əyrilərindən geniş istifadə olunur. Əgər qızma və soyuma zamanı faza çevrilməsi baş vermirsə , onda qızma (2) və soyuma (1) əyriləri rəvan dəyişir və bu əyrilərdə sınıma (qırılma) müşahidə edilmir (şəkil 6.4 a).



**Şəkil 6.4.** a) faza çevrilməsi baş vermədiyi halda soyuma və qızma əyriləri; b) fərdi maddənin ərintisinin soyudulma əyrisi

Əgər soyuma və ya qızma zamanı faza çevrilməsi, kimyəvi proses baş verərsə, ayrılərin rəvanlığı pozulur. Soyuma zamanı mayedən kristallar ayrıldığı hala baxaq (şəkil 6.4 b). Əgər sistemə təsir göstərən xarici amil yalnız temperatur olarsa (kondensləşmiş sistemlərdə həcm dəyişikliyi kiçik olduğundan yüksək olmayan təzyiqlərdə təzyiğin təsirini nəzərə almamaq olar), təmiz maddənin ərintisi soyudulduqda nümunənin temperaturunun azalması rəvan olacaqdır (soyuma sürəti sistemin və ətraf mühitin temperaturuları fərqlərinin funksiyasıdır). Çünki, bu halda sistemin sərbəstlik dərəcəsi  $s=k-f+1=1-1+1=1$  olur (şəkildə *ab* əyrisi). Sistemdə mayedən kristallar ayrıldıqda (sistem iki fazalıdır) proses nonvariant olduğundan ( $s=1-2+1=0$ ), bu temperaturda maye tam kristallaşana dək temperatur sabit qalır (şəkildə *bc* xətti). Sistem tamamilə kristallaşdıqdan sonra bir fazalı olur və sərbəstlik dərəcəsi 1 olduğundan temperaturun azalması rəvan olur (şəkildə *cd* əyrisi).

Adətən maye ərinti soyuduqda ifrat soyuma baş verir. Bu halda soyuma əyrisi belə olur (şəkil 6.5 *a*). Maye ərinti  $b_1$  nöqtəsində ifrat soyuyur. Əgər  $b_1$  nöqtəsində ifrat soyudulmuş mayedən bərk kristallar ayrılarsa, onda gizli kristallaşma istiliyinin ayrılması hesabına sistem  $T_{\text{er}}$  temperaturunadək qızır ( $b_1b_2$  xətti üzrə). Sonradan tam bərkliyənədək temperaturu sabit qalır ( $b_2c$  xətti). Tam bərkidikdən sonra sistemin temperaturu *cd* əyrisi üzrə azalır. Əgər ifrat soyudulmuş mayedə kristallaşma mərkəzləri yarana bilmərsə, onda maddə ifrat soyudulmuş haldan şüşəvari hala keçir ( $b_1b_3$  əyrisi üzrə).



Şəkil 6.5. a) ifrat soyuma baş verdiyi halda fərdi maddənin soyuma əyrisi; b) bərk və maye fazaların tərkiblərinin fərqləndiyi halda soyuma əyrisi

Biz maye və bərk fazaların tərkibinin eyni olduğu soyuma əyrlərinə baxdıq. Əgər mayedən ayrılan bərk fazanın tərkibi mayenin təkibindən fərqlənərsə, onda proses nonvariant olmur (bu hal çoxkomponentli sistemlərdə baş verir). Soyuma əyrisi şəkil 6.5 b-dəki kimi olur.  $a$  nöqtəsindən  $b$ -yə sistem maye halda soyuyur,  $b$  nöqtəsində mayedən ilkin kristallar ayrılır (sistem çoxkomponentli olduğundan ikifazlı proses nonvariant olmur). Kristallaşma istiliyi hesabına sistemin temperaturu daha kiçik sürətlə azalır. Nəticədə kristallaşmanın baş verdiyi müddətdə müşahidə edilən əyri ( $bc$ ) qabarıq olur.

### 6.5. Maye və bərk halda qeyri-məhdud həllolan ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları

İki və daha çox komponentdən ibarət olan dəyişən tərkibli bircinsli bərk fazalar **bərk məhlullar** adlanır. Bərk məhlulların üç növünü fərqləndirirlər: əvəzolunmuş, daxil edilmiş və çıxılmış.

Əvəzolunmuş bərk məhlullarda hər hansı maddənin kristal qəfəsinin düyünlərində onun hissəciklərini digər maddənin atom,



molekul və ya ionları əvəz etmiş olur. Belə bərk məhlulların əmələ gəlməsi üçün komponentlərin maye halda bir-birində qeyri-məhdud həll olması zəruri şərtidir, lakin kafi deyildir. Əlavə olaraq aşağıdakı şərtlər də ödənməlidir:

1) bərk məhlulu əmələ gətirən komponentlərin kristal qəfəslərinin tipləri eyni olmalı;

2) komponentlərin fərdi kristal qəfəslərindəki müstəvilərarası məsafələr bir-birinə yaxın olmalı;

3) komponentlərin atom quruluşları bir-birinə oxşar olmalıdır.

Daxil edilmiş bərk məhlullarda bir elementin atomları (ionları) digər elementin kristal qəfəsinin düyünlərindəki atomlarının (ionlarının) aralarında yerləşir. Bu növ bərk məhlullara komponentlərin atomlarının ölçüləri bir-birindən çox fərqləndikdə rast gəlinir.

Çıxılmış bərk məhlullar mürəkkəb maddələrin kristal qəfəsindən atomlar “çıxdıqda” (yox olduqda) əmələ gəlir, ona görə də belə məhlullar defekt qəfəslə bərk məhlullar adlanır.

Bərk halda komponentləri məhdud və qeyri-məhdud həllolan bərk məhlulları fərqləndirirlər. Daxil edilmiş və çıxılmış məhlullar komponentlərin müəyyən qatılıqları hüdudunda mövcud olur. Bu hüduddan kənar sistem təbəqələşir (iki fazalı olur), yəni həllolma məhdud olur. Əvəzedilmiş tipli bərk məhlullar komponentlərin istənilən nisbətində əmələ gələ bilər. Yəni, bu halda həllolma qeyri-məhdud ola bilər.

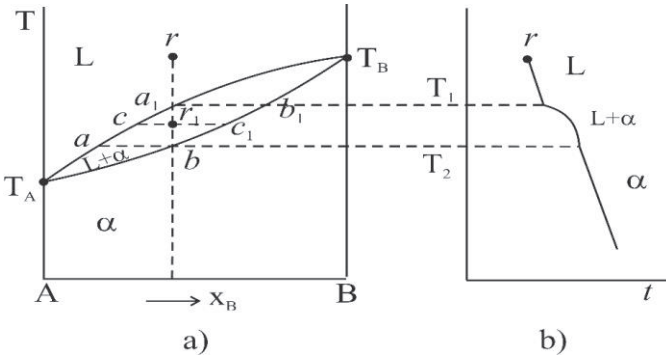
Komponentləri ( $A$  və  $B$ ) maye və bərk halda qeyri-məhdud həllolan ikikomponentli sistemin hal diaqramına baxaq (şəkil 6.6  $a$ ). Diaqramda  $T_A$  təmiz  $A$  maddəsinin,  $T_B$  təmiz  $B$  maddəsinin ərimə temperaturudur.  $T_{Aa}T_B$  xətti likvidus xəttidir (kristallaşmanın başlanğıcına uyğun temperaturları göstərən xətt

**likvidus xətti** adlanır). Bu xətdən yuxarıda sistem maye halda olur.

Sərbəstlik dərəcəsi 2-dir:  $s = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$

$T_a b T_b$  xətti diaqramın solidus xəttidir (yekun kristallaşmaya uyğun temperaturları göstərən xətt **solidus xətti** adlanır), bu xətdən aşağıda sistem bərk halda olur. Bu sahədə  $A$  və  $B$  komponentlərinin bərk məhlulu yerləşir və həmin sahəni  $\alpha$  ilə işarə edək. Likvidus və solidus xətləri arasında sistem iki fazadan ibarət olur. Bu sahədə maye faza (L) bərk məhlulun kristalları ilə tarazlıqda olur:  $L \Leftrightarrow \alpha$ . system ikifazalı olduğundan sərbəstlik dərəcəsi  $s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  olur.

Likvidus və solidus xətləri arasındakı temperatur fərqi kristallaşma temperaturları fərqi və ya kristallaşma intervalı adlanır. Diaqramdan görüldüyü kimi, təmiz maddələrin kristallaşma intervalı sıfıra bərabərdir, çünki likvidus və solidus xətləri təmiz maddələrin ərimə temperaturlarında kəsişir. Adətən, 50%-li ərintidə kristallaşma intervalı ən böyük olur.



**Şəkil 6.6.** a) komponentləri maye və bərk halda istənilən nisbətə həllolan ikikomponentli sistemin hal diaqramı; b) soyuma əyrisi

$r$  fiqurativ nöqtəsi ilə xarakterizə olunan maye fazanın kristallaşmasını nəzərdən keçirək. Belə maye fazanı soyutduqda  $T_1$  temperaturunda maye fazadan ( $a_1$  nöqtəsi) bərk məhlulun

kristalları ( $b_1$  nöqtəsi) ayrılır. Soyuma davam etdirildikdə maye fazanın tərkibi  $a_1$  nöqtəsindən  $a$  nöqtəsinədək, bərk fazanın tərkibi isə  $b_1$  nöqtəsindən  $b$  nöqtəsinədək dəyişir. Ona görə də kristallaşma prosesini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$L(a_1 - a) \xleftrightarrow{T_1 - T_2} \alpha(b_1 - b) \quad (6.6)$$

$a_1$  və  $b_1$ ,  $a$  və  $b$  nöqtələri qoşulmuş nöqtələrdir və verilmiş temperaturda tarazlıqda olan maye və  $\alpha$  fazaların tərkiblərini göstərirlər.

Bilirik ki, tarazlıqda olan fazaların miqdarlarını ling qaydası ilə müəyyən etmək olar. Bu qaydanı nəzərə alsaq, diaqramdan görünür ki, temperatur  $T_1$ -dən  $T_2$ -yə azaldıqca, tarazlıqda olan maye fazanın miqdarı azalır, bərk fazanın miqdarı artır.  $T_2$  temperaturunda maye yox olur və bu temperaturdan aşağı temperaturlarda sistem tamamilə bərk hala keçir.

**Gibbs-Rozebumun birinci qaydasına** görə bərk məhlul onunla tarazlıqda olan maye məhlulla müqayisədə o komponentlə zəngin olur ki, həmin komponenti maye məhlula əlavə etdikdə bərk məhlulun kristallaşma temperaturunu (bərk məhlulun kristallaşmasının başlanğıc temperaturunu) artırır. Diaqramdan görünür ki, maye ilə tarazlıqda olan bərk fazaların tərkibləri B kimponenti ilə daha zəngindir və B komponentinin əlavə olunması bərk məhlulun ərimə temperaturunu artırır.

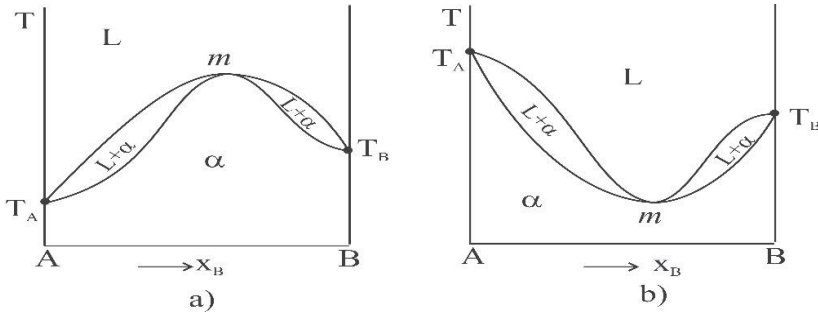
Belə sistemlərdə müxtəlif tərkibli ərintilərin soyuma əyriləri bir-birinə oxşar olub, yalnız kristallaşma temperaturunun intervalı ilə fərqlənir.  $r$  tərkibli mayenin soyuma əyrisini nəzərdən keçirək (şəkil 6.6,*b*).  $a_1$  nöqtəsində mayedən ilkin kristallar ayrıldığına,  $b$  nöqtəsində isə kristallaşma qurtardığına görə, bu nöqtələrdə soyuma əyrisində sınıma müşahidə olunur. Kristallaşma zamanı ayrılan istilik ətraf mühitə verilən istiliyi tam kompensə edə

bilmir, yalnız soyumanın sürətini azaldır. Ona görə də soyuma əyrisi  $T_1$ - $T_2$  intervalında qabarıq olur.

Sistemin halı  $r_1$  fiqurativ nöqtəsi ilə xarakterizə olunduqda tarazlıqda olan maye və bərk ərintilərin mol saylarını ling qaydasına əsasən hesablamaq olar ( $n(\text{maye})+n(\text{bərk})= n(\text{sistem})$  məlumdur):  $\frac{n_{\text{maye}}}{n_{\text{bərk}}} = \frac{r_1 c_1}{c r_1}$

Əgər  $A$  və  $B$  komponentlərinin ərimə temperaturları bir-birinə yaxın olarsa, onda çox vaxt baxılan tipli hal diaqramında maksimum və ya minimum müşahidə olunur (şəkil 6.7).

**Gibbs-Rozebumun ikinci qaydasına** görə ərimə temperaturu əyrilərinə maksimum və minimum nöqtələrində bərk məhlul və onunla tarazlıqda olan maye məhlulun tərkibləri eyni olur. Bu diaqramlardan görünür ki, ekstremum nöqtələrinə uyğun gələn ərintilər ( $m$  tərkibli) sabit temperaturda əriyir və ya kristallaşır. Ona görə də  $m$  tərkibli ərintiləri kristallaşma yolu ilə tərkib hissələrinə ayırmaq mümkün olmur.



**Şəkil 6.7.** Bərk halda qeyri-məhdud həllolan və ekstremum nöqtələri olan ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları: a – maksimum nöqtəli; b – minimum nöqtəli

$m$  nöqtələrinə fazalar qaydasını tətbiq etdikdə ilk baxışda bu nöqtələrdə kristallaşma fazalar qaydası ilə ziddiyyət təşkil edir.  $m$

nöqtələrində iki faza tarazlıqda olur: maye və bərk, yəni  $f=2$ . Onda fazalar qaydasına əsasən alarıq:  $s = 2 - 2 + 1 = 1$ . Yəni, sərbəstlik dərəcələrinin sayı vahidə bərabər olur. Deməli, fazalar qaydasına görə  $m$  tərkibli ərintilər müəyyən temperatur intervalında kristallaşmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, qeyd olunan ərintilər sabit temperaturda kristallaşırlar. Bu ziddiyyəti aradan qaldırmaq üçün  $m$  və  $m'$  nöqtələrində tarazlıqda olan fazaların tərkiblərinin eyni olmasını nəzərə almaq kifayətdir, yəni  $x_A^{maye} = x_A^{bərk}$ ;  $x_B^{maye} = x_B^{bərk}$

Bu əlavə şərt fazalar qaydası ilə olan ziddiyyəti aradan götürür, yəni bu halda  $k = 1$  və  $f = 2$  olduğundan  $s = 1 + 1 - 2 = 0$  olur və göstərilən tərkibli ərintilər sabit temperaturda kristallaşırlar. Bu da təcrübədə müşahidə olunur.

Bu diaqramlarda  $m$  nöqtələrindən keçən perpendikulyar xətlər diaqramı 2 sadə diaqrama ayırır ki, onları biz yuxarıda analiz etmişik.

\* Binar sistemlərdə bərk  $\leftrightarrow$  maye tarazlığı maye  $\leftrightarrow$  buxar tarazlığına analogidir. Bunun səbəbi odur ki, hər iki tarazlıq binar sistemlərdə ikifazalı tarazlıqlardır və ona görə də onlar özünəməxsus xüsusiyyətlərə malik olsalar da eyni ümumi qanunlara tabe olurlar. Siz buna 5.13 bölməsini 6.5 bölməsi ilə; şəkil 5.10  $a$ -nı şəkil 6.6  $a$  ilə, şəkil 5.12  $b$ ,  $e$ -ni şəkil 6.7  $b, a$  ilə müqayisə etməklə əmin ola bilərsiniz. Qeyd edək ki, biz bu bölmədə ideal hala baxdıq. Real bərk  $\leftrightarrow$  maye tarazlıqlarında ideallıqdan kənarərixmələr maye  $\leftrightarrow$  buxar tarazlığında verilənlərə analogidir (bax fəsil 5).

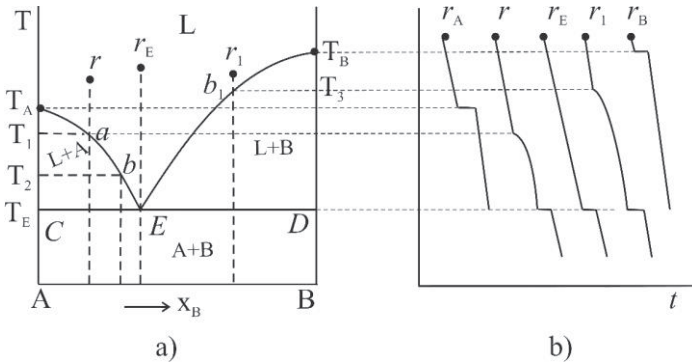
## 6.6. İkikomponentli evtektik sistemlər

İkikomponentli sistemin  $A$  və  $B$  komponentlərinin kristal quruluşları bir-birindən kəskin fərqləndikdə onlar bərk halda bir-birində həll olmayacaqlar. Əgər bu komponentlər kimyəvi

qarşılıqlı təsirdə olmayıb və polimorf çevrilməyə uğramırlarsa, maye halda isə bir-birində tam həll olurlarsa, onda bu ikili sistemin hal diaqramı sadə evtektik diaqram olur.

Şəkil 6.8 a-da sadə evtektik sistemin hal diaqramı verilmişdir.  $T_AE$ ,  $ET_B$ ,  $CED$  xətləri sistemi 4 hissəyə bölürlər.  $T_AET_B$  əyrisindən yuxarıda sistem birfazlı olub maye haldadır. Bu halda sərbəstlik dərəcəsi  $s = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$  olur. Bu halda həm temperatur, həm də tərkib fazaların sayını dəyişmədən müəyyən həddə qədər sərbəst dəyişə bilər.

$T_ACE$  hissəsində sistem 2 fazlı olub  $L + A$  kristallarından ibarətdir.  $T_BED$  hissəsində də sistem 2 fazlı olub  $L + B$  kristallarından ibarətdir.  $CED$  xəttindən aşağıda sistem 2 fazlı olub  $A + B$  kristallarından ibarətdir.



Şəkil 6.8. a) sadə evtektik sistemin hal diaqramı; b) soyuma əyriləri

Bu iki fazlı sahələrdə sistem monovariant olur:

$$s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Yəni, parametrlərdən yalnız biri sərbəst dəyişə bilər.  $T_A - E$  və  $T_B - E$  uyğun olaraq mayeden A və B maddələrinin ilkin

kristallarının ayrılmasına uyğundur. Mayedən ilkin kristalların ayrılmasına uyğun nöqtələrin həndəsi yeri *likvidus* adlanır.  $T_A E, T_B E$  xətləri A və B maddələrinin likvidus xətləridir. Kristallaşmanın başa çatdığı nöqtələrin həndəsi yeri *solidus* adlanır. CED solidus xəttidir və üfüqidir.

r fiqurativ nöqtəsinin soyumasına baxaq (şəkil 6.8 b).  $T_1$  temperaturunadək sistem yalnız maye fazadan ibarət olacaq.  $T_1$  temperaturda mayedən A-nın ilkin kristalları ayrılır. Nəticədə sistem 2 fazalı olur və  $s=1$  olur. Bu halda temperatur və tərkibdən yalnız biri sərbəst dəyişə bilər. Əgər temperatur azalarsa, onda tərkib asılı olaraq dəyişməlidir. Yəni, nümunə  $T_1$  -dən  $T_2$  -dək soyudulduqda nümunədən ayrılan A kristalları ilə tarazlıqda olan mayenin tərkibi likvidus xətti üzrə  $a$  nöqtəsindən  $b$ -yə dəyişir. Əgər soyumanı  $T_E$  temperaturunadək davam etdirsək A kristalları ilə E təkibli maye ərinti tarazlıqda olacaq. E evtetika nöqtəsi, ona uyğun maye evtetik maye adlanır. Evtetik tərkibli maye soyudulduqda A və B kristallarının mikroheterogen qarışığını verir.

$$L(E) \xleftrightarrow{T_E} \text{Evtektika}[A_{kr} + B_{kr}] \quad (6.7)$$

Evtetik mayenin bərkiməsi nonvariant prosesdir:

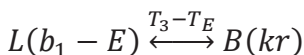
$$s = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

r tərkibli maye ərintinin soyuma əyrisinə baxaq (şəkil 6.8 b). Şəkildən görüldüyü kimi,  $T_1$  temperaturunadək soyuma rəvan baş verir.  $T_1$  temperaturunda sistemin sərbəstlik dərəcəsi dəyişdiyindən qırılma nöqtəsi müşahidə olunur.  $T_1 - T_E$  temperatur intervalında mayedən A-nın kristalları ayrıldığından gizli kristallaşma istiliyinin hesabına əyri qabarıq olur.  $T_E$  temperaturunda evtektik kristallaşma nonvariant olduğundan kristallaşma sabit temperaturda baş verir. Nəticədə soyuma

əyrisində üfqi xətt müşahidə olunur. Kpistallaşma sona çatdıqdan sonra sistem birfazlı olduğundan soyuma əyrisi rəvan olur.

$r$  tərkibli nümunə  $T_2$  temperaturunda maye və A kristallarından ibarət olacaqdır. Bu temperaturda tarazlıqda olan maye ərintinin və A kristallarının miqdarlarını ling qaydası ilə müəyyən edə bilərik.

$r_1$  nöqtəsi ilə xarakterizə olunan maye fazadan  $T_3$  temperaturunda B-nin ilkin kristalları ayrılır. Nümunə  $T_3$  temperaturundan  $T_E$  temperaturunadək soyuduqda aşağıdakı proses gedir



və prosesin sərbəstlik dərəcəsi  $s = 2 + 1 - 2 = 1$  olur. Bu halda maye fazanın tərkibi  $b_1E$  xətti boyunca dəyişir və maye fazadan  $B$  komponentinin kristalları ayrılır.  $T_E$  temperaturunda isə (6.7) tənliyi üzrə evtektik ərinti kristallaşır. Göründüyü kimi,  $r$  və  $r_1$  ərintiləri soyuduqda analogi proseslər baş verir. Ona görə də onların soyuma əyriləri oxşar olub, yalnız ilkin kristallaşmanın temperaturuna görə bir-birindən fərqlənirlər.

Tərkibi evtektik tərkibə uyğun olan  $r_E$  fiqurativ nöqtəsinin soyumasına baxaq. Bu tərkibli maye  $T_E$  temperaturuna qədər bivariant ( $s=2$ ) soyuyacaqdır. Soyuma əyrisi  $T_E$  temperaturunadək səlis olacaqdır (şəkil 6.8 b).  $T_E$  temperaturunda kristallaşma (6.7) tənliyi üzrə nonvariant baş verir və soyuma əyrisində üfqi xətt müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, soyuma əyrilərindəki üfüqi hissələrin uzunluğu nümunədə olan evtektik tərkibli maye ərintinin miqdarından asılıdır. Nümunənin tərkibi evtektik ərintinin tərkibinə yaxın olduqca, ling qaydasına görə, *evtektik maye+bərk* tarazlığında olan mayenin miqdarı daha böyük olur.



Ona görə də nümunənin tərkibi evtektika nöqtəsinə yaxınlaşdıqca nümunənin soyuma əyrisində evtektika temperaturunda müşahidə olunan üfiqi xəttin uzunluğu daha böyük olur (evtektika tərkibli ərintidə maksimum olur). Bundan evtektik nöqtənin tərkibinin dəqiqləşdirilməsində istifadə olunur. Bunun üçün evtektika xəttindən aşağıya doğru evtektika temperaturunda müşahidə olunan üfiqi xəttin uzunluğuna mütənəsb şaquli xətlər çəkilir və onların uc nöqtələri birləşdirilir. Alınmış xətlərin kəsişmə nöqtəsi evtektika tərkibinə uyğun olur.

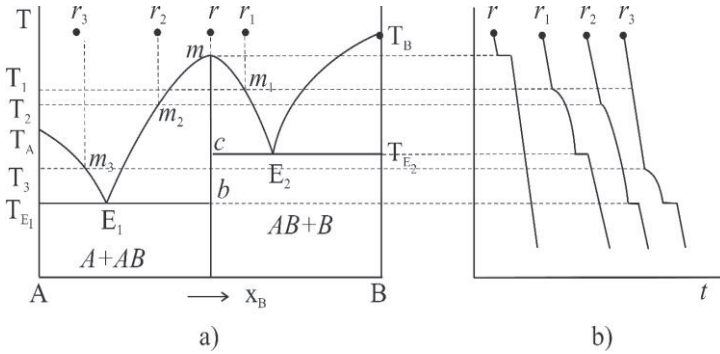
### 6.7. Konqruyent əriyən kimyəvi birləşmələr əmələ gətirən ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları

Maye halda bir-birində qeyri-məhdud və bərk halda məhdud həllolan komponentlər arasında çox vaxt kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Kimyəvi birləşmələrin kristal qəfəslərinin quruluşu ilkin maddələrin kristal qəfəslərinin quruluşundan fərqlənir.

Ərimə temperaturunda maye fazanın tərkibi kimyəvi birləşmənin tərkibi ilə eyni olarsa və tarazlıq halında ərimə prosesini  $C \leftrightarrow L$  sxemi ilə göstərmək mümkün olarsa, onda belə ərimə **konqruyent ərimə** və ya *parçalanmadan ərimə* adlanır (kimyəvi birləşmə latınca compound – birləşmə sözünün birinci hərfi  $C$  ilə işarə edilir, latınca congruentis sözü uyğun gələn mənasını verir). Konqruyent ərimə temperaturunda maye və bərk fazaların tərkibləri eyni olduğundan konqruyent əriyən kimyəvi birləşmələr sabit temperaturda əriyən birləşmələrdir.

Bir kimyəvi birləşmə əmələ gətirən sadə sistemi nəzərdən keçirək (şəkil 6.9). Tutaq ki,  $A$  və  $B$  komponentləri bir-birində maye halda qeyri-məhdud həll olur və onlar arasında konqruyent

əriyən  $AB$  kimyəvi birləşməsi əmələ gəlir (ümumi halda kimyəvi birləşmənin tərkibi  $A_mB_n$  olur). Bərk halda həllolma praktik olaraq yoxdur.



**Şəkil 6.9.** Konqruent əriyən kimyəvi birləşmə əmələ gətirən ikikomponentli sistem: *a* – sistemin hal diaqramı; *b* – soyuma əyriləri

$T_A E_1 m E_2 T_B$  xətti diaqramın likvidus xəttidir. Göründüyü kimi, bu xətdən yuxarıda sistem maye halındadır, sərbəstlik dərəcəsi  $s = 2 + 1 - 1 = 2$ . Likvidusun  $T_A E_1$  əyrisi  $A$  komponentinin,  $E_1 m E_2$  əyrisi  $AB$  kimyəvi birləşməsinin,  $E_2 T_B$  əyrisi isə  $B$  komponentinin kristallaşma temperaturunun başlanğıcına uyğun gələn xətlərdir. Ona görə də diaqramın  $T_A E_1 T_{E_1}$  sahəsində  $A$  maddəsinin kristalları ilə maye faza tarazlıqda olur

$$L \leftrightarrow A_{kr} ; s = 2 - 2 + 1 = 1$$

Diaqramın  $T_B E_2 T_{E_2}$  sahəsində  $B$  maddəsinin kristalları ilə maye faza tarazlıqda olur

$$L \leftrightarrow B_{kr} ; s = 2 - 2 + 1 = 1$$

Diaqramın  $bE_1mE_2c$  sahəsində isə  $AB$  kimyəvi birləşməsinin kristalları maye faza ilə tarazlıqda olur:

$$L \leftrightarrow AB_{kr} ; s = 2 - 2 + 1 = 1$$

$T_{E_1}E_1bcE_2T_{E_2}$  xətti diaqramın solidus xəttidir. Bu xətdən aşağıda sistem bərk halda olur.

Göründüyü kimi, kristal fazanın ( $AB$ ) tərkibi maye fazanın tərkibi ilə eyni olduqda likvidus xəttində maksimum nöqtə ( $m$ ) müşahidə olunur. Bu maksimumun hər iki tərəfində evtektikalar ( $E_1$  və  $E_2$ ) yerləşir.  $m - AB$  xətti diaqramı iki sadə evtektik tipli diaqrama bölür. Qatılığın  $A-AB$  oblastında  $E_1$  evtektika nöqtəsində üç faza:  $E_1$  tərkibli evtektik maye,  $A$  komponentinin kristalları və  $AB$  kimyəvi birləşməsinin kristalları; qatılığın  $AB - B$  oblastında  $E_2$  evtektika nöqtəsində üç faza:  $E_2$  tərkibli maye faza,  $AB$  kimyəvi birləşməsinin kristalları və  $B$  komponentinin kristalları tarazlıqda olur.

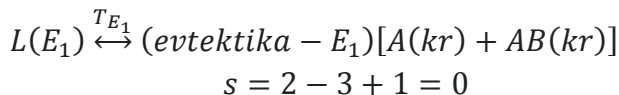
Belə diaqramlarda maksimumun vəziyyətinə görə kimyəvi birləşmənin davamlılığı haqqında fikir söyləmək olur. Əgər maksimum iti olarsa ( $m$  nöqtəsi), onda  $AB$  kimyəvi birləşməsi ərimə temperaturunda davamlı olur, yəni ərimə temperaturunda dissosiasiya etmir. Əgər maksimum iti olmazsa, onda  $AB$  kimyəvi birləşməsi ərimə nöqtəsində müəyyən dərəcədə dissosiasiya edir.

Konqruent əriyən kimyəvi birləşmənin ərimə temperaturuna uyğun gələn nöqtə distektika nöqtəsi də adlanır (distektika sözü yunanca çətin əriyən mənasını verir) və bu nöqtədə sistemdə  $L \leftrightarrow AB(kr)$  ikifazlı tarazlığı (distektik tarazlıq) müşahidə olunur. Distektika nöqtəsində tarazlıqda olan fazaların tərkibləri eyni olduğundan sistemə birkomponentli kimi baxılmalıdır. Ona görə də bu nöqtədə  $s = 1 - 2 + 1 = 0$  olur və ərimə sabit temperaturda baş verir.

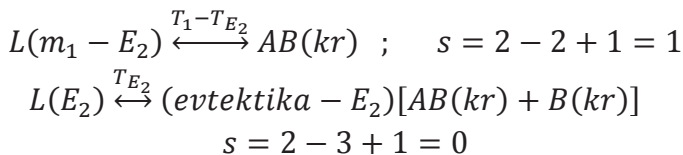
Sistemin bəzi nümunələrinin soyuma proseslərinə baxaq. Tərkibi kimyəvi birləşmənin tərkibi ilə eyni olan  $r$  mayesini soyutduqda proses yalnız  $m$  nöqtəsində (distektik tarazlıq baş verdiyindən) nonvariant olacaq. Ona görə də  $r$  tərkibli mayenin soyuma əyrisində yalnız distektika temperaturunda üfüqi hissə müşahidə olunur (şəkil 6.9 b).

$r_2$  tərkibli ərintinin soyuması zamanı  $T_2$  temperaturunda  $m_2$  tərkibli mayedən  $AB$  kimyəvi birləşməsinin kristalları ayrılır. Soyudulma davam etdirildikdə maye fazanın tərkibi  $m_2E_1$  xətti boyunca dəyişir.

$L(m_2 - E_1) \xrightleftharpoons{T_2 - T_{E_1}} AB(kr); \quad s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$   
 $T_{E_1}$  temperaturunda evtektik tərkibli mayedən  $A(kr) + AB(kr)$  evtektik qarışığının birgə kristallaşması baş verir:



$r_1$  tərkibli maye ərintinin soyuması zamanı aşağıdakı mono- və nonvariant proseslər baş verir:



$r_3$  tərkibli maye ərintinin soyuması prosesləri üçün isə yaza bilərik:  $L(m_3 - E_1) \xrightleftharpoons{T_3 - T_{E_1}} A(kr); \quad s = 1$

$L(E_1) \xrightleftharpoons{T_{E_1}} (evtektika - E_1)[A(kr) + AB(kr)]; \quad s = 0$   
 $r_1, r_2$  və  $r_3$  tərkibli ərintilərin soyuma əyriyələri şəkil 6.9 b-də verilmişdir.

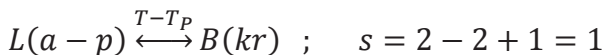
\* Əgər komponentlər və kimyəvi birləşmələr maye halda bir-birində qeyri-məhdud həll olarsa, onda həm başlanğıc maddələr əsasında, həm də aralıq kimyəvi birləşmələr əsasında bərk məhlullar əmələ gələ bilər. Komponentlər və



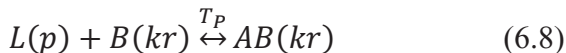
likvidusu  $T_A E p T_B$  xəttidir. Bu xətdən yuxarıda sistem maye halındadır.  $T_E E b c T_P$  xətti diaqramın solidus xəttidir. Bu xətdən aşağıda sistem bərk halda olur. Diaqramda likvidusun  $T_A E$  əyrisi  $A$  komponentinin,  $E p$  əyrisi kimyəvi birləşmənin ( $AB$ ),  $p T_B$  əyrisi isə  $B$  komponentinin kristallarının maye ərintidən ayrılmasının başlanğıcına uyğun temperaturun (kristallaşma temperaturunun) tərkibdən asılılığını göstərir. Bu əyrilər boyunca aşağıdakı monovariant ( $s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ) tarazlıqlar mövcuddur:



Tərkibi kimyəvi birləşmənin tərkibinə uyğun olan  $r$  tərkibli maye ərintinin soyudulmasına baxaq. Ərinti soyudulduqda ondan  $a$  nöqtəsində  $T$  temperaturunda  $B$  komponentinin ilkin kristalları ayrılır. Soyudulma  $T_P$  temperaturunadək davam etdirildikdə maye fazanın tərkibi  $a-p$  xətti boyunca dəyişəcək və bu zaman maye fazadan  $B$  komponentinin kristalları ayrılacaqdır:



Soyuma zamanı ayrılan kristalların maye faza ilə reaksiyaya girərək kimyəvi birləşmə əmələ gətirməsi **peritektik reaksiyalar** adlanır. Ona görə də maye fazanın soyudulması zamanı  $T_P$  temperaturunda  $p$  tərkibli maye ilə  $B$  komponentinin kristalları reaksiyaya daxil olaraq kimyəvi birləşmə əmələ gətirir:

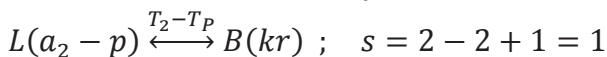


$p c T_P$  xəttinə peritektik xətt, bu xəttə uyğun temperatur ( $T_P$ ) peritektik temperatur,  $p$  nöqtəsinə isə **peritektik nöqtə** deyilir. Peritektik prosədə üç faza tarazlıqda olduğundan  $s=2+1-3=0$  olur. Ona görə də peritektik reaksiya sabit temperaturda baş verir.

$r$  fiqurativ nöqtəsi ilə xarakterizə olunan maye ərintinin tərkibi kimyəvi birləşmənin tərkibinə uyğun olduğundan peritektik reaksiya zamanı maye ərinti və  $B$  komponentinin kristalları tamamilə sərf olunaraq  $AB$  kimyəvi birləşməsinə çevrilir.  $r$  tərkibli maye ərintinin soyuma əyrisi şəkil 6.10  $b$ -də verilmişdir.

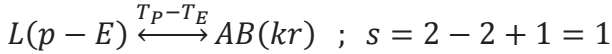
$r_1$  tərkibli maye ərinti soyuduqda  $T_1$  temperaturunda ( $a_1$  nöqtəsi)  $B$ -nin ilkin kristalları ayrılır.  $T_1 - T_p$  temperatur intervalında monovariant  $L(a_1 - p) \xrightleftharpoons{T_1 - T_p} B(kr)$  prosesi baş verir. Diaqramdan görüldüyü kimi, bu ərintidə  $B$  komponentinin miqdarı kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi üçün tələb olunan miqdardan çoxdur. Ona görə də  $T_p$  temperaturunda (6.8) peritektik reaksiyası getdikdən sonra  $B$  komponentinin kristallarının reaksiyaya girməyən miqdarı artıq qalır. Ona görə də  $T_p$  temperaturundan aşağıda sistem ikifazlı ( $AB(kr) + B(kr)$ ) olur.

İndi isə tərkibi peritektika nöqtəsinin tərkibi ilə aralıq  $AB$  birləşməsinin tərkibi arasında yerləşən  $r_2$  tərkibli maye ərintinin soyumasına baxaq. Bu ərinti soyuduqda  $T_2 - T_p$  temperatur intervalında  $B$ -nin ilkin kristallaşması

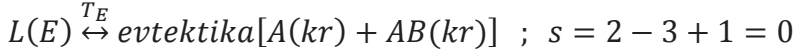


və  $T_p$  temperaturunda (6.8) peritektik reaksiyası baş verir.

Diaqramdan görüldüyü kimi,  $r_2$  tərkibli nümunədə  $A$  komponentinin miqdarı  $AB$  kimyəvi birləşməsinin əmələ gəlməsi üçün tələb olunan miqdardan çoxdur. Ona görə də peritektik reaksiyadan sonra sistemdə  $p$  nöqtəsi ilə xarakterizə olunan maye ərinti artıq qalır və sistem ikifazlı olur:  $AB(kr) + L(p)$ . Əgər soyudulma davam etdirilərsə, onda  $T_p - T_E$  temperatur intervalında maye fazanın tərkibi  $p - E$  xətti boyunca dəyişəcək və mayedən  $AB$  birləşməsinin kristalları ayrılacaqdır:



Soyudulmanın sonuncu mərhələsində isə evtektika temperaturunda maye evtektika bərk evtektikaya kristallaşacaqdır:



$r_1$  və  $r_2$  tərkibli ərintilərin soyuma əyriləri şəkil 6.10 b-də verilmişdir.



## VII FƏSİL. KİMYƏVİ TARAZLIQ

### 7.1. Kimyəvi tarazlıq. Kimyəvi tarazlığın şərtləri

Beşinci və altıncı fəsilərdə biz başlıca olaraq fiziki-kimyəvi proseslərin termodinamikasına baxdıq. Bu fəsildə termodinamikanın üsullarını kimyəvi reaksiyalara tətbiq edəcəyik.

Fiziki-kimyəvi proseslərdə molekullararası qarşılıqlı təsir xarakteri dəyişir. Kimyəvi çevrilmələr çox mürəkkəb proseslərdir, bu zaman həm hissəciklərin özlərinin, həm də onlar arası qarşılıqlı təsirin təbiəti dəyişir. Termodinamikanın ikinci qanunundan çıxan ümumi qanunauyğunluqlar kimyəvi çevrilmələrə tətbiq oluna bilər və kimyəvi tarazlığın şəraitini təyin etməyə imkan verir. Kimyəvi tarazlıq təlimi termodinamik tarazlıq təliminin xüsusi halı olub, termodinamikanın ikinci qanununun kimyəvi tarazlığa tətbiqini əks etdirir.

Bildiyimiz kimi, reaksiyalar kimyəvi baxımdan dönən və dönməyən olurlar. Yalnız bir istiqamətdə baş verən reaksiyalar *dönməyən*, hər iki istiqamətdə baş verən reaksiyalar *dönən reaksiyalar* adlanırlar. Nəzəri baxımdan kimyəvi reaksiyaların hamısı dönən reaksiyalardır. Praktikada o reaksiyalar dönməyən hesab edilir ki, reaksiyanın sonunda reaksiya qabında başlanğıc maddələri analitik təyin etmək mümkün olmasın.

Kimyəvi (kinetik) dönənliklə termodinamik dönənliyi qarışdırmaq olmaz. Kimyəvi dönənlik prosesin istiqamətini (hər iki istiqamətdə gedə bilməsini) müəyyən edir. Termodinamik dönənlik prosesin getmə şəraitini müəyyən edir (proses tarazlıq hallarından keçir və buna görə də sürəti çox kiçikdir). Ona görə də

kimyəvi dönən reaksiyaların sürətləri sonsuz kiçik olduqda termodinamik dönən olurlar.

Reaksiya məhsullarının alınması istiqamətində gedən reaksiyalar *düzünə reaksiyalar*, başlanğıc maddələrin alınması istiqamətində gedən reaksiyalar isə *əks reaksiyalar* adlanır. Başlanğıc halda düz istiqamətdə gedən reaksiyanın sürəti əks istiqamətdə gedən reaksiyanın sürətindən böyük olur. Müəyyən vaxt keçdikdən sonra düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürətləri bir-birinə bərabər olur. Bu halda sistemdə kimyəvi tarazlıq yaranır. *Kimyəvi tarazlıq halında*:

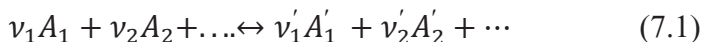
Xarici şərait dəyişmədikdə sistemdəki maddələrin kimyəvi tarazlığa uyğun miqdarları (qatılıqları) dəyişməz qalır;

Kimyəvi tarazlıq statik deyil, *dinamikdir*. Yəni, kimyəvi tarazlıq halında düz və əks reaksiya dayanmır, onların sürətləri bərabər olur. Ona görə də maddələrin kimyəvi tarazlığa uyğun miqdarları (qatılıqları) dəyişməz qalır. Kimyəvi tarazlıq *mütəhərrikdir*, yəni xarici şəraitin dəyişməsi ilə tarazlıq bu və ya digər tərəfə yerini dəyişir; xarici şərait öz əvvəlki vəziyyətinə çatdıqda isə sistem öz başlanğıc halına qaydır;

Kimyəvi tarazlığın ən mühüm xassələrindən biri də sistemin bir-birinə əks olan iki tərəfdən özbaşına tarazlıq halına gələ bilməsidir, b.s., sistemin tarazlıq halından kənarında olan istənilən halı daha az dayanıqlıdır və tarazlıq halından bu hala keçid xaricdən iş görülməsini tələb edir;

Dayanıqlı kimyəvi tarazlıq Gibbs və ya Helmholtz enerjisinin minimal qiyməti ilə xarakterizə olunur.

Qəbul edək ki, sistemdə aşağıdakı stexiometrik tənliklə verilən reaksiya baş verir



Kimyəvi reaksiyalarda komponentlərin mol saylarının dəyişmələri ( $dn_1, dn_2\dots$ ) ixtiyari olmayıb, bir-biri ilə stexiometrik münasibətlə əlaqələndir. Başlanğıc maddələr üçün mol sayının dəyişməsinin işarəsi mənfi, reaksiya məhsulları üçün isə müsbət olduğundan (7.10 reaksiyası üçün yazıla bilər)

$$\frac{dn_1}{-v_1} = \frac{dn_2}{-v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v_1} = \frac{dn'_2}{v_2} = \dots = d\chi \quad (7.2)$$

burada  $dn_1, dn_2$  və s.  $A_1, A_2$  və s. başlanğıc maddələrinin mol saylarının dəyişmələri;  $dn'_1, dn'_2$  və s. isə  $A'_1, A'_2$  və s. reaksiya məhsullarının mol saylarının dəyişmələridir.

Göründüyü kimi, reaksiyada iştirak edən maddələrin mol saylarının reaksiya nəticəsində dəyişməsinə bir kəmiyyətlə ( $\chi$ ) ifadə etmək olur. Bu kəmiyyətə *kimyəvi dəyişən* deyilir. Ona *reaksiyanın gediş ədədi* və ya *reaksiyanın irəliləmə dərəcəsi* də deyilir. Kimyəvi dəyişən verilən anda hər bir komponentin reaksiyaya girən və ya alınan mol sayının onun kimyəvi tənlikdəki stexiometrik əmsalına olan nisbətini göstərir. Kimyəvi dəyişən yalnız müəyyən bir reaksiyanı xarakterizə edir. Onun ədədi qiymətini  $0 \leq \chi \leq 1$  intervalında həddə qəbul etmək münasibdir.  $\chi = 0$  qiyməti başlanğıc maddələrə uyğundur və reaksiya məhsullarının sistemdə olmadığını göstərir.  $\chi = 1$  qiyməti sistemdə reaksiya məhsullarının olduğunu göstərir. Bu halda başlanğıc maddələrdən ən azı biri sistemdə olmur.

Bildiyimiz kimi, kimyəvi reaksiya gedən sistemdə Gibbs enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (7.3)$$

(7.2) ifadəsini (7.3) tənliyində nəzərə alsaq, onda alarıq

$$dG = VdP - SdT - v_1\mu_1 d\chi - v_2\mu_2 d\chi - \dots + v'_1\mu'_1 d\chi + v'_2\mu'_2 d\chi + \dots = VdP - SdT + \sum v_i\mu_i d\chi \quad (7.4)$$

(7.4) tənliyində sistemin Gibbs enerjisi ( $G$ ) üç dəyişənin ( $P, T, v\alpha\chi$ ) funksiyasıdır. Sabit təzyiq və sabit temperaturda Gibbs enerjisinin kimyəvi dəyişənə görə xüsusi törəməsini tapaq

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = \sum v_i \mu_i \quad (7.5)$$

(7.5) ifadəsindən alarıq

$$(\partial G)_{P,T} = (\sum v_i \mu_i) d\chi \quad (7.6)$$

Sabit təzyiq və sabit temperaturda özbaşına gedən reaksiyalar üçün  $dG < 0$  olduğu üçün, uyğun olaraq  $\sum v_i \mu_i < 0$  olmalıdır, çünki tərifi görə  $d\chi > 0$ , yəni müsbətdir.

Reaksiya tarazlıq halında olduqda izobar potensialın qiyməti minimal olur, onda yazı bilərik

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = 0 \quad (7.7)$$

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (7.8)$$

(7.8) tənliyi ümumi halda *kimyəvi tarazlıq şərtini* ifadə edir.

Faza keçidlərində tarazlıq halında komponentin bütün fazalarda kimyəvi potensialları bərabər olur. (7.8) tənliyindən görüldüyü kimi, kimyəvi tarazlıq halında başlanğıc maddələrin kimyəvi potensiallarının onların stexiometrik əmsallarına hasilləri cəmi məhsulların kimyəvi potensiallarının stexiometrik əmsallarına hasillərinin cəminə bərabər olur.

$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$  ifadəsindən istifadə etməklə yuxarıda gətirilmiş mülahizələr əsasında izoxor potensial ( $F$ ) üçün də (7.5)-(7.8) tənliklərinə oxşar ifadələr yazı bilərik:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \sum v_i \mu_i \quad (7.9); \quad (\partial F)_{V,T} = (\sum v_i \mu_i) d\chi \quad (7.10);$$

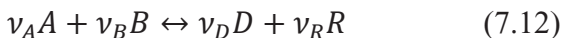
$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \sum v_i \mu_i = 0 \quad (7.11)$$

\*Kimyəvi reaksiyaların dönənliyi ideyasını aydın şəkildə ilk dəfə 1799-cu ildə Bertole söyləmişdir (bu vaxt o, Misirdə Napoleonun elmi məsləhətçisi idi).

## 7.2. Kütlələrin təsiri qanunu. Tarazlıq sabiti

Kimyəvi potensiallar birbaşa ölçülə bilməyən kəmiyyətlərdir. Ona görə də kimyəvi reaksiyaların tarazlıq şərtini ifadə edən (7.8) tənliyindən praktikada istifadə edə bilmək üçün kimyəvi potensialları ölçülə bilən kəmiyyətlərlə ifadə etmək lazımdır. Komponentlərin kimyəvi potensiallarını onların qatılıqları və ya parsial təzyiqləri ilə açıq şəkildə ifadə etməklə kimyəvi tarazlığın əsas qanununu – *kütlələrin təsiri qanununu* asanlıqla çıxarmaq olar. Bu halda reaksiyanın kimyəvi tarazlıq halı verilən temperaturda sabit olan tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur.

Qəbul edək ki, sabit təzyiq və sabit temperaturda ideal qaz qarışığı fazasında tarazlıq şəraitində aşağıdakı homogen reaksiya gedir



Onda (7.8) tənliyinə görə

$$\sum v_i \mu_i = v_D \mu_D + v_R \mu_R - v_A \mu_A - v_B \mu_B = 0 \quad (7.13)$$

burada, ümumi qəbul olunmuş qaydaya görə, başlanğıc maddələrin stexiometrik əmsallarının işarəsi mənfi, reaksiya məhsullarının stexiometrik əmsallarının işarəsi müsbət götürülmüşdür.

Komponentlər üçün kimyəvi potensialın  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$  ifadəsini nəzərə alsaq, sonuncu tənlikdən alarıq

$$(v_D \mu_D^0 + v_R \mu_R^0) - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0) + v_D RT \ln P_D + v_R RT \ln P_R - (v_A RT \ln P_A + v_B RT \ln P_B) = 0 \quad (7.14)$$

Bu ifadəni aşağıdakı kimi yazıb bilirik:

$$\ln \frac{P_D^{v_D} \cdot P_R^{v_R}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}} = - \frac{v_D \mu_D^0 + v_R \mu_R^0 - v_A \mu_A^0 - v_B \mu_B^0}{RT}$$

Bu tənliyin sağ tərəfindəki hədlər verilmiş reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiətindən və temperaturdan asılıdır. Ona görə də uyğun olaraq tənliyin sol tərəfi də verilmiş reaksiya üçün yalnız temperaturdan asılıdır. Başqa sözlə verilmiş reaksiya üçün verilmiş temperaturda sabitdir. Bu sabiti  $\ln K_P$  ilə işarə edək

$$\ln K_P = - \frac{\nu_D \mu_D^0 + \nu_R \mu_R^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0}{RT} \quad (7.14)$$

Sonuncu iki ifadədən aşağıdakı ifadəni alırıq

$$\ln \frac{P_D^{\nu_D} \cdot P_R^{\nu_R}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}} = \ln K_P$$

və ya

$$\frac{P_D^{\nu_D} \cdot P_R^{\nu_R}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}} = K_P \quad (7.15)$$

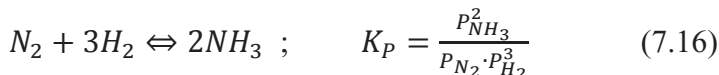
Bu tənlikdə  $P_A, P_B, P_D, P_R$  – reaksiyanın tarazlıq halında A, B, D, R maddələrinin parsial təzyiqləridir. Başqa sözlə, tarazlıq parsial təzyiqləridir. *K<sub>P</sub> kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabiti* adlanır. Göstərdiyimiz kimi, onun qiyməti yalnız reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti və temperaturdan asılıdır. İndeksdəki P tarazlıq sabitinin tarazlıq parsial təzyiqləri ilə ifadə olduğunu göstərir. (7.15) tənliyi isə *kütlələrin təsiri qanununu* ifadə edir.

Tarazlıq sabiti  $K_P$  ümumi təzyiq və komponentlərin ilkin qaz qarışığındakı parsial təzyiqlərindən asılı deyildir. Komponentlərdən birinin parsial təzyiqi dəyişdikdə digər maddələrin parsial təzyiqləri elə dəyişir ki,  $K_P$  kəmiyyəti sabit qalır.  $K_P$  tarazlıq parsial təzyiqlərinin təcrübi qiymətlərinə əsasən hesablandığından (7.15) tənliyində  $K_P$  ölçüyə malikdir, onun ölçüsü  $[K_P] = [\text{təzyiq}]^{\Delta \nu}$ -dir. Burada  $\Delta \nu = \nu_D + \nu_R - \nu_A - \nu_B$ , yəni  $\Delta \nu$  stexiometrik əmsalların cəbri cəmidir.

(7.15) tənliyindən görüldüyü kimi, sabit temperaturda tarazlıq sabiti stexiometrik əmsallar nəzərə alınmaqla reaksiya

məhsullarının tarazlıq parsial təzyiqləri hasilinin başlanğıc maddələrin tarazlıq parsial təzyiqləri hasilinə olan nisbətinə bərabərdir. (7.15) tənliyindən həmçinin görünür ki,  $K_P$  kəmiyyəti tarazlığı miqdarı qiymətləndirməyə imkan verir. Əgər  $K_P$ -nin ədədi qiyməti böyük olarsa, onda tarazlıq halında reaksiya məhsullarının miqdarı çox olar; yox əgər  $K_P$  -nin qiyməti kiçik olarsa, onda tarazlıq halında başlanğıc maddələr çox olar. Başqa sözlə,  $K_P$ -nin ədədi qiyməti böyük olduqca, məhsulun çıxımı da böyük olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, tarazlıq sabitinin ifadəsi və onun ədədi qiyməti reaksiya tənliyinin yazılış formasından asılıdır. Məs., ammonyakın sintezi reaksiyası üçün



parçalanması reaksiyası üçün isə



Stexiometrik əmsalları eyni ədəd dəfə dəyişmək (artırmaq və ya azaltmaq) mümkün olduğundan, bir mol ammonyakın sintezi reaksiyası üçün



(7.16)-(7.18) tənliklərindən aydın görünür ki,

$$K_P = \frac{1}{K'_P} = (K''_P)^2 \quad (7.19)$$

Göründüyü kimi, reaksiya tənliyinin yazılış formasından asılı olaraq tarazlıq sabiti müxtəlif ədədi qiymətlər alır. Ona görə də məlumat kitablarında reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiyməti verildikdə reaksiyanın tənliyi də göstərilir.

Qeyd edək ki, sistemdə həqiqi tarazlığın yaranmasını təyin etmək üçün eyni temperaturda həm düz istiqamətdə gedən reaksiyanın tarazlıq sabitinin ( $K_P$ ) qiymətini, həm də əks istiqamətdə gedən reaksiyanın tarazlıq sabitinin  $K_P'$  qiymətini təyin etmək lazımdır.  $K_P = \frac{1}{K_P'}$  bərabərliyi ödənildikdə sistemdə həqiqi tarazlığın yaranması haqqında fikir söyləmək olar.

Kimyəvi reaksiyaların tarazlıq sabitlərini komponentlərin tarazlıq molyar qatılıqları ( $K_C$ ) və tarazlıq mol payları ilə ( $K_x$ ) də ifadə etmək olar. Onların ifadəsi (7.15) tənliyinə analogidir və (7.12) reaksiyası üçün aşağıdakı kimidir

$$K_C = \frac{c_D^{v_D} \cdot c_R^{v_R}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} \quad (7.20)$$

$$K_x = \frac{x_D^{v_D} \cdot x_R^{v_R}}{x_A^{v_A} \cdot x_B^{v_B}} \quad (7.21)$$

Müxtəlif qatılıqlarla ifadə olunmuş tarazlıq sabitəri tarazlıq ( $K_P$ ,  $K_C$ ,  $K_x$ ) arasında əlaqəni müəyyən edək. Reaksiyada iştirak edən maddələr ideal qaz olduğundan ideal qaz qanununa görə

$$P_i V = n_i RT ; \quad P_i = \frac{n_i}{V} = c_i RT \quad (7.22)$$

İdeal qazlarda komponentin parsial təzyiqi ( $P_i$ ) ümumi təzyiq ( $P$ ) və qazın qarışıqdakı mol payı hasilinə bərabərdir

$$P_i = x_i P \quad (7.23)$$

(7.22) və (7.23) tənliklərini (7.15) tənliyində nəzərə alaraq

$$K_P = \frac{(c_D RT)^{v_D} (c_R RT)^{v_R}}{(c_A RT)^{v_A} (c_B RT)^{v_B}} = \frac{c_D^{v_D} \cdot c_R^{v_R}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} (RT)^{(v_D + v_R - v_A - v_B)}$$

$$K_P = \frac{(x_D P)^{v_D} (x_R P)^{v_R}}{(x_A P)^{v_A} (x_B P)^{v_B}} = \frac{x_D^{v_D} \cdot x_R^{v_R}}{x_A^{v_A} \cdot x_B^{v_B}} P^{(v_D + v_R - v_A - v_B)}$$



Sonuncu iki tənlikdə (7.21) və (7.22) tənliklərini nəzərə alıb və mol sayının dəyişməsinə  $\Delta v$  ilə işarə etsək ( $\Delta v = \nu_D + \nu_R - \nu_A - \nu_B$ ), alarıq

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v} \quad (7.24)$$

Göründüyü kimi, reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayı dəyişmədikdə, yəni  $\Delta v = 0$  olduqda  $K_P = K_C = K_x$  olur.

Bildiyimiz kimi, tarazlıq sabiti  $K_P$  təzyiqdən (nə ümumi təzyiqdən, nə də komponentlərin parsial təzyiqindən) asılı deyil. Onda (7.24) tənliyinə görə molyar qatılıqla ifadə olunmuş tarazlıq sabiti  $K_C$  də təzyiqdən asılı deyildir. Ancaq, mol payı ilə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti  $K_x$  təzyiqdən asılıdır.

Qeyd edək ki, ideal qaz qarışığı üçün aldığımız yuxarıdakı tənliklərdən aşağı təzyiqlərdə real qaz qarışığında, həmçinin mol payı və molyar qatılıqla ifadə olunmuş tarazlıq sabitindən duru məhlullarda da istifadə etmək olar. Çünki, bu hallarda qarışıqların xassələri ideala yaxın olur. Lakin, yüksək təzyiqlərdə və ya böyük qatılıqlarda (7.15), (7.20), (7.21) tənliklərini tətbiq etmək olmur. Bu zaman tarazlıq sabitlərinin qiymətləri təzyiq və ya qatılıqdan asılı olur. Ona görə də yüksək təzyiqlərdə uçuculuqla ifadə olunmuş tarazlıq sabitindən  $K_f$ , böyük qatılıqlarda aktivliklə ifadə olunmuş tarazlıq sabitindən  $K_a$  istifadə etmək lazımdır. (7.12) reaksiyası üçün

$$K_f = \frac{f_D^{\nu_D} \cdot f_R^{\nu_R}}{f_A^{\nu_A} \cdot f_B^{\nu_B}} \quad (7.25)$$

$$K_a = \frac{a_D^{\nu_D} \cdot a_R^{\nu_R}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \quad (7.26)$$

burada  $f_i$  – reaksiyada iştirak edən maddələrin tarazlıq uçuculuqları;  $a_i$  – reaksiyada iştirak edən maddələrin tarazlıq qatılıqlarıdır.  $K_f$  və  $K_a$  reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiətindən əlavə yalnız temperaturdan asılıdır. Tarazlıqda olan

real qaz qarışıqlarında  $K_f$  kəmiyyəti təzyiqdən,  $K_a$  kəmiyyəti qatılıqdan asılı olmur.  $K_a$  – **termodinamik kimyəvi tarazlıq sabiti** də adlanır.

$f_i = \gamma_i P_i$  və  $a_i = \gamma_i c_i$  ( $a_i = \gamma_i x_i$ ) olduğundan (bax: 4.5 və 4.7 bölmələri)  $K_f$  və  $K_p$ , həmçinin  $K_a$  ilə  $K_c$  arasında asılılıqları müəyyən etmək olar.

$$K_f = \frac{P_D^{v_D} \cdot P_R^{v_R}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}} \cdot \frac{\gamma_D^{v_D} \cdot \gamma_R^{v_R}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B}} = K_p \cdot K_\gamma \quad (7.27)$$

$$K_a = \frac{c_D^{v_D} \cdot c_R^{v_R}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} \cdot \frac{\gamma_D^{v_D} \cdot \gamma_R^{v_R}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B}} = K_c \cdot K_\gamma \quad (7.28)$$

Tənlikdən görünür ki, təzyiq azaldıqca ( $P \rightarrow 0$ ) uçuculuq əmsalı vahidə yaxınlaşdığından ( $\gamma_i \rightarrow 1$ ),  $K_\gamma \rightarrow 1$  və  $K_p \rightarrow K_f$  olur. Anoloji olaraq, molyar qatılıq azaldıqca ( $c \rightarrow 0$ )  $K_c \rightarrow K_a$  olur.

(7.15), (7.20), (7.21), (7.25) və (7.26) tənlikləri kütlələrin təsiri qanununu ifadə edir. Kütlələrin təsiri qanunu kimyəvi tarazlıqlar haqqında təlimdə böyük əhəmiyyət kəsb edir.

\* Yuxarıda göstərdik ki, tarazlıq sabiti ölçüyə malikdir. Məs.,  $[K_p] = [P]^{\Delta\nu}$ . Əslində tarazlıq sabiti ölçüsüz kəmiyyətdir. Çünki,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$  tənliyində  $P_i$  faktiki olaraq  $\frac{P_i}{P_i^0}$  kəmiyyətini ifadə edir. Ancaq praktikada bir çox hallarda tarazlıq sabitini ölçülü kəmiyyət kimi götürmək əlverişli olur. Çünki, bu zaman standart halın necə seçildiyi aydın olur.

\* Mətdə ümumi təzyiq deyildikdə kimyəvi tarazlıqda iştirak edən maddələrin parsial təzyiqləri cəmi nəzərdə tutulur. Yəni, nəzərdə tutulur ki, sistemdə inert qaz yoxdur.

\* *Məsəl.* 1 mol azot və 3 mol hidrogenə tarazlıq halında  $1,013 \cdot 10^6$  Pa təzyiqdə 0,5 mol ammoniyak əmələ gəlmişdir.  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  reaksiyası üçün  $K_p$  qiymətini hesablayın.

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

	$N_2$	+	$3H_2$	$\leftrightarrow$	$2NH_3$
Başlanğıc qarışıqda	1		3		0
Tarazlıq qarışığında	0,75		2,25		0,5

Onda tarazlıq halında  $\sum n_i = 0,75 + 2,25 + 0,5 = 3,5$  mol.

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P = \frac{0,75}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 2,17 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{H_2} = \frac{2,25}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 6,51 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{NH_3} = \frac{0,5}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 1,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Tarazlıq sabiti

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(1,45 \cdot 10^5)^2}{2,14 \cdot 10^5 \cdot (6,51 \cdot 10^5)^3} = 3,51 \cdot 10^{-13} \text{ Pa}^{-2}$$

\*Məsələ. 494°C temperaturda və  $9,9 \cdot 10^4$  Pa təzyiqdə  $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  reaksiyası tarazlıq halında olduqda azot dioksidin dissosiasiya dərəcəsi 56,5%-dir. Reaksiyanın tarazlıq sabitini  $K_p$  hesablayın.

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

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

Tarazlıq qaz qarışığında maddələrin parsial təzyiqləri

$$P_{NO_2} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} \cdot P; \quad P_{NO} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} \cdot P; \quad P_{O_2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}} \cdot P;$$

Reaksiyanın tarazlıq sabiti  $K_p = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2}$  olduğundan

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

$$= \frac{0,09}{0,243} \cdot 9,9 \cdot 10^4 = 3,67 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

\*Məsələ. 212°C temperaturda  $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$  reaksiyası üçün  $K_p = 2,55 \cdot 10^4$  Pa-dır. Bu reaksiya üçün  $K_c$  qiymətini hesablayın.

Həlli:  $K_p$  və  $K_c$  arasında asılılıq belədir

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

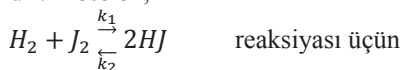
$\Delta v$  reaksiya tənliyində qaz molları sayının dəyişməsidir.

$$\Delta v = \sum v_i(\text{məhsul}) - \sum v_i(\text{baş}) = 1 + 1 - 1 = 1$$

onda

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

\* Kütlələrin təsiri qanunu ilk dəfə Norveç alimləri K. Quldberq və P. Vaaqe (1867) tərəfindən kinetik yolla çıxarılmışdır (kütlələrin təsiri qanunu kimyəvi çevrilmə zamanı düz və əks reaksiyaların sürətlərinin dəyişmə xarakterinə görə çıxarılmışdır). Bu çıxarış zamanı edilmiş mülahizələrin mahiyyəti ümumi kimya kursunda verilir. Yekun nəticə sabit temperaturda düz və əks reaksiyaların sürət sabitlərinin sabit nisbəti ilə ifadə olunur. Bu nisbət maddələrin ilkin qatılıqlarından (parsial təzyiqlərindən) asılı olmayan tarazlıq sabitidir. Məsələn,



$$\vartheta_{\text{düz}} = k_1 c_{H_2} c_{J_2} \quad \text{və} \quad \vartheta_{\text{əks}} = k_2 c_{HJ}^2$$

Tarazlıq halında  $\vartheta_{\text{düz}} = \vartheta_{\text{əks}}$  olduğundan yaza bilərik

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{HJ}^2}{c_{H_2} c_{J_2}}$$

burada  $k_1$  və  $k_2$ - uyğun olaraq düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürət sabitləri;  $K$ -reaksiyanın tarazlıq sabitidir. Sürət sabitləri verilmiş reaksiya üçün sabit temperaturda sabit kəmiyyət olduğundan onların nisbəti olan tarazlıq sabiti də verilmiş temperaturda reaksiya üçün sabit kəmiyyət olur.

Belə yaxınlaşma yalnız sadə reaksiyalar üçün mümkündür.

### 7.3. Kimyəvi tarazlığa təzyiqin təsiri.

#### Le Şatelye-Braun prinsipi

Əvvəlcə tarazlığın yerdəyişməsinin nə olduğunu müəyyən edək. Sistemin bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçməsi *tarazlığın yerdəyişməsi* adlanır. Tarazlığın yerdəyişməsinin istiqaməti belə müəyyənləşir: *tarazlığın yerdəyişməsi nəticəsində əgər reaksiya məhsullarının miqdarı artırsa (başlanğıc maddələrin miqdarları azalırsa), deməli tarazlıq yerini reaksiya*

məhsulları tərəfə dəyişmişdir; əgər başlanğıc maddələrin miqdarı artırsa (reaksiya məhsullarının miqdarları azalırsa), deməli tarazlıq yerini başlanğıc maddələr tərəfə dəyişmişdir. (7.15), (7.20), (7.21) tənliklərindən görünür ki, tarazlıq yerini reaksiya məhsulları tərəfə dəyişdikdə tarazlıq sabitinin qiyməti artır; tarazlıq yerini başlanğıc maddələr tərəfə dəyişdikdə tarazlıq sabitinin qiyməti azalır.

Bildiyimiz kimi, parsial təzyiqlə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti  $K_p$  təzyiqdən asılı deyil. Ona görə də  $K_p$  vasitəsilə tarazlığın yerdəyişməsinə təzyiqin təsirini müəyyən etmək olmur. 7.2 bölməsində göstərdiyimiz kimi, mol payı ilə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti  $K_x$  təzyiqdən asılıdır. Ona görə də (7.24) tənliyindən istifadə etməklə tarazlığa ümumi təzyiqin təsirini müəyyənə bilərik. Bunun üçün (7.24) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq

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

İfadəni loqarifmləyək və sabit temperaturda ümumi təzyiqə görə diferensiallayaq

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

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T - \Delta\nu \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T \quad (7.29)$$

$K_p$  kəmiyyəti təzyiqdən asılı olmadığına görə  $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = 0$  və nəzərə alsaq ki,  $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$  (7.29) tənliyindən alırıq

$$\frac{d \ln K_x}{dP} = -\frac{\Delta\nu}{P} \quad (7.30)$$

İzobar-izotermik şəraitdə ideal qaz qarışığının həcmnin dəyişməsi üçün Klapeyron-Mendeleyev tənliyinə əsasən yaza bilərik:  $P\Delta V = \Delta nRT$

Rekasiyada iştirak edən maddələrin mol sayı kimyəvi tənlikdəki stexiometrik əmsallar qədər olarsa,  $\Delta n = \Delta \nu$  olur.

Bunları (7.30) tənliyində nəzərə alsaq, alarıq

$$\frac{d \ln K_x}{dP} = -\frac{\Delta \nu}{RT} \quad (7.31)$$

(7.31) ifadəsi **Plank–Van-Laar tənliyi** adlanır.

(7.30) və (7.31) tənliklərindən aşağıdakı nəticələr alınır:

a) Yalnız  $\Delta \nu = 0$  (və ya  $\Delta V = 0$ ) olduqda  $K_x$  ümumi təzyiqdən asılı olmur. Başqa sözlə, reaksiya nəticəsində həcm dəyişmədikdə (reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayı dəyişmədikdə) ümumi təzyiqin dəyişməsi tarazlığa təsir göstərmir. Məs.,  $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr$  reaksiyasında.

b) Əgər  $\Delta \nu > 0$  (və ya  $\Delta V > 0$ ) olarsa, təzyiq artdıqda  $K_x$  azalır. Başqa sözlə, reaksiya nəticəsində həcm artdıqda (reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayı çoxaldıqda) ümumi təzyiqin artması tarazlıq sabitinin qiymətini azaldır, yəni tarazlığın yerini başlanğıc maddələr tərəfə dəyişir. Məs.,  $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  reaksiyasında.

c) Əgər  $\Delta \nu < 0$  (və ya  $\Delta V < 0$ ) olarsa, təzyiq artdıqda  $K_x$  artır. Başqa sözlə, reaksiya nəticəsində həcm azaldıqda (reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayı azaldıqda) ümumi təzyiqin artması tarazlıq sabitinin qiymətini artırır, yəni tarazlığın yerini reaksiya məhsulları tərəfə dəyişir. Məs.,  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  reaksiyasında.

Yuxarıda verilən bu qaydalar Le-Şatlye–Braun prinsipinin xüsusi halıdır. Bu prinsipə görə tarazlıqda olan sistemə xarici amil təsir göstərdikdə sistemdə tarazlıq yerini elə dəyişir ki, xarici amilin təsirini zəiflətsin.

Kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsinə yalnız, yuxarıda riyazi əsaslandırdığımız kimi, təzyiq deyil, həmçinin temperatur və reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqlarının dəyişməsi də

təsir göstərir. Həmin amillərin kimyəvi reaksiyanın tarazlığının yerdəyişməsinə təsirini Le-Şatelye-Braun prinsipi əsasında ammoniyakın sintezi reaksiyası misalında vəsfi araşdıraraq.

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  reaksiyası ekzotermikdir, istilik effekti  $\Delta H_{298}^\circ = -46,2 \text{ kC}$

a) təzyiqli artırıldıqda tarazlıq yerini sağa dəyişir. Nəticədə qaz mollarının sayı azaldığından xarici amilin təsiri zəifləyir. Yəni, təzyiqlin artımı az olur.

b) sistemə istilik verdikdə (yəni, temperaturu artırıdıda) tarazlıq yerini sol tərəfə-əndotermik reaksiya tərəfə dəyişir. İstiliyin bir hissəsi əks reaksiyanın getməsinə sərf olunduğundan nəticədə temperaturun artımı az olur.

c) sistemə  $H_2$  əlavə etdikdə (yəni, hidrogenin qatılığını artırıdıda) tarazlıq yerini sağ tərəfə dəyişir. Əlavə olunan hidrogenin bir hissəsi düz reaksiyanın getməsinə sərf olunduğundan, nəticədə hidrogenin qatılığının artımı az olur.

\* Əgər qarşılıqlı təsirdə olan maddələr və reaksiya məhsulları ideal qazlardırsa, parsial təzyiqlərlə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti  $K_p$  təzyiqdən asılı olmur. Ona görə də kimyəvi tarazlıqda olan ideal qazlardan ibarət olan sistemə sabit həcmdə inert qaz əlavə etsək, tarazlıq yerini dəyişmir. Ancaq sabit ümumi təzyiqdə sistemə inert qaz əlavə etdikdə sistemin həcmi artır və başlanğıc maddə və məhsulların parsial təzyiqləri azalır. Nəticədə  $\Delta v \neq 0$  olan reaksiyalarda tarzlıq yerini dəyişir. Yəni, sabit təzyiqdə sistemə inert qazın əlavə olunması sistemin həcmnin artmasına ekvivalentdir.

\* Məsəl. 523 K temperaturda və 1 atm təzyiqdə fosfor pentaxloridin dissosiasiya dərəcəsi 80%, reaksiyanın tarazlıq sabiti  $K_p = 1,78$ . Ümumi təzyiqli sabit saxlamaqla sistemə parsial təzyiqli 0,9 atm olanadək azot daxil edilir. Bu halda fosfor pentaxloridin dissosiasiya dərəcəsinə hesablayın.

*Həlli:* Ümumi təzyiqli 1 atm olduğundan reaksiyada iştirak edən qazların təzyiqləri cəmi  $P=1-0,9=0,1$  atm olacaq.  $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$  reaksiyasında dissosiasiya dərəcəsinə  $\alpha$  ilə işarə edək. 1 mol  $PCl_5$  dissosiasiya etdikdə tarazlıqda  $(1-\alpha)$  mol  $PCl_5$ ,  $\alpha$  mol  $PCl_3$  və  $\alpha$  mol  $Cl_2$  olacaq. Ümumi mol sayı  $1-\alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$  olduğundan tarazlıq halında parsial təzyiqlər  $P_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ ;  $P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P$  olur. Onda

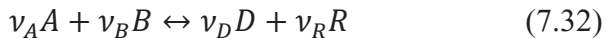
$$K_p = \frac{P_{P_{Cl_3}} \cdot P_{Cl_2}}{P_{P_{Cl_5}}} = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = \frac{\alpha^2 \cdot 0,1}{1 - \alpha^2} = 1,78$$

Tənliyi həll etdikdə  $\alpha=0,973$  və ya  $\alpha=97,3\%$  alırıq. Qeyd edək ki, tənliyin ikinci kökü  $\alpha = -0,973$  xəyali kökdür. Onun fiziki mənası yoxdur.

#### 7.4. Reaksiyanın Gibbs enerjisinin dəyişməsi ilə tarazlıq sabiti arasında əlaqə

Bildiyimiz kimi, termodinamik potensiallar verilmiş şəraitdə prosesin tarazlıqda olduğunu və ya özbaşına baş vermə istiqamətini müəyyən edirlər. İndi kimyəvi reaksiya zamanı termodinamik potensialların dəyişməsinin hesablanmasına baxaq.

Qəbul edək ki, ideal qaz qarışığında



reaksiyası baş verir. Proses sabit temperatur və sabit ümumi təzyiqdə, lakin tarazlıqdan fərqli şəraitdə gedir. Sistemdə A, B, D, R maddələrinin miqdarı o qədər çoxdur ki, stexiometrik mol miqdarda bu maddələr reaksiyaya girdikdə sistemin tərkibi və ümumi təzyiqi dəyişmir (komponentlərin kimyəvi potensialları dəyişmir). Sabit temperatur və sabit təzyiqdə Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$(\partial G)_{P,T} = (\sum \nu_i \mu_i) d\chi \quad (7.33)$$

Bu tənliyi  $\chi = 0$  və  $\chi = 1$  arasına inteqrallasaq (bu, stexiometrik mol miqdarda başlanğıc maddələrin reaksiya məhsullarına çevrilməsinə ekvivalentdir), Gibbs enerjisinin sonlu dəyişməsi üçün alırıq

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = \sum (\nu_i \mu_i)_{reak.məhs} - \sum (\nu_i \mu_i)_{baş.mad} = (\nu_D \mu_D + \nu_R \mu_R) - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) \quad (7.34)$$



Tənlikdən görünür ki, reaksiyanın Gibbs enerjisinin dəyişməsi məhsulların kimyəvi potensiallarının cəmi ilə başlanğıc maddələrin kimyəvi potensialların cəminin fərqiə bərabərdir.

Reaksiyada iştirak edən maddələr ideal qaz olduqlarından

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

Bu tənliyi (7.34)-də nəzərə alağ

$$\Delta G = (\nu_D \mu_D^0 + \nu_R \mu_R^0) - (\nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + (\nu_D RT \ln P_D + \nu_R RT \ln P_R) - (\nu_A RT \ln P_A + \nu_B RT \ln P_B) \quad (7.35)$$

Kütlələrin təsir qanununun çıxarışına uyğun olaraq (bax: (7.14) tənliyi) aşağıdakı tənliyi yazı bilərik

$$(\nu_D \mu_D^0 + \nu_R \mu_R^0) - (\nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) = -RT \ln K_p = \Delta G^0 \quad (7.36)$$

Burada  $\Delta G^0$  – verilmiş temperaturda reaksiyanın standart Gibbs enerjisidir.

(7.36) tənliyini (7.35)-də nəzərə alağ

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^{\nu_D} P_R^{\nu_R}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (7.37)$$

Qeyd edək ki, tənlikdə sağ tərəfdə loqarifmaltı ifadə görünüşünə görə tarazlıq sabitinin ifadəsinə oxşayır. Ancaq, **buradakı təzyiqlər tarazlıq parsial təzyiqləri olmayıb reaksiyanın verilmiş halında komponentlərin parsial təzyiqləridir.** Aydınır ki, reaksiya tarazlıq halındadırsa, bu təzyiqlər tarazlıq parsial təzyiqləri olurlar. Bu halda  $\Delta G = 0$  olur.

Əgər (7.32) reaksiyası yuxarıda verilmiş şərtlər daxilində sabit temperatur və sabit həcmdə baş verirsə, (7.36) və (7.37) tənliklərinə analogi olaraq reaksiyanın Helmholtz enerjisi üçün aşağıdakı ifadələri alarıq (adətən bu halda tarzlıq sabitini, xüsusilə məhlullar üçün, qatılıqla ifadə edirlər)

$$\Delta A^0 = -RT \ln K_C \quad (7.38)$$

$$\Delta A = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C_D^{\nu_D} C_R^{\nu_R}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} \quad (7.39)$$

(7.37) və (7.39) tənlikləri kimyəvi reaksiyaların izoterm tənlikləri və ya Vant-Hoff (1886) tənlikləri adlanır.

(7.37), (7.39) tənlikləri istənilən tərkibli ideal qaz qarışığında və ideal məhlullarda reaksiyanın Gibbs və Helmholtz enerjilərini hesablamağa imkan verir. Real qazlarda və qeyri-ideal məhlullarda baş verən reaksiyalar üçün bu tənliklər aşağıdakı kimi olur

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln \frac{f_D^{vD} \cdot f_R^{vR}}{f_A^{vA} \cdot f_B^{vB}} \quad (7.40)$$

$$\Delta A = -RT \ln K_a + RT \frac{a_D^{vD} \cdot a_R^{vR}}{a_A^{vA} \cdot a_B^{vB}} \quad (7.41)$$

(7.36) və (7.37) tənliklərindən istifadə edərək reaksiyanın izoterm tənliyini başqa formada yazıla bilər

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^{vD} P_R^{vR}}{P_A^{vA} P_B^{vB}} \quad (7.42)$$

$\Delta G^0$  reaksiyanın standart Gibbs enerjisidir və verilmiş reaksiya üçün maddələrin təbiətindən əlavə, yalnız temperaturun funksiyasıdır. Tənliyin sağ tərəfindəki ikinci hədd reaksiyanın Gibbs enerjisinin dəyişməsinin reaksiya qarışığının tərkibindən asılılığını ifadə edir. Bu hədd başlanğıc maddə və məhsulların parsial təzyiqlərinin (və ya qatılıqlarının) verilmiş istənilən qiymətində stexiometrik miqdarda götürülmüş başlanğıc maddələrin məhsula çevrilməsi zamanı Gibbs enerjisinin dəyişməsinə göstərir.

Deyilənlərdən aydın olur ki, reaksiyanın Gibbs və ya Helmholtz enerjilərinin dəyişməsi yalnız maddələrin təbiəti və temperaturdan deyil, həm də onların parsial təzyiqlərindən (qatılıqlarından) asılıdır. İlkin qarışıqda parsial təzyiqlərin (qatılıqların) qiymətindən asılı olaraq  $\Delta G$  (və ya  $\Delta A$ )  $+\infty$ -dan  $-\infty$ -a qədər dəyişə bilər.

Reaksiyanın izoterm tənliklərindən (7.37 və ya 7.39 tənliklərindən) əsasən kimyəvi termodinamikanın aşağıdakı məsələlərini həll etmək üçün geniş istifadə olunur:

Izoterm tənliklərindən verilmiş tərkibli qarışıqda baş verən döən reaksiya üçün  $\Delta G$  və  $\Delta A$  kəmiyyətlərini hesablayıb, verilmiş şəraitdə reaksiyanın hansı istiqamətdə və hansı həddə qədər getdiyini müəyyən etmək olar. Məs.,

-əgər  $\ln K_P > \ln \frac{P_D^{vD} P_R^{vR}}{P_A^{vA} P_B^{vB}}$  olarsa, onda (7.37) tənliyinə görə  $\Delta G < 0$  olur. Bu halda sistemdə reaksiya özbaşına düz istiqamətdə gedir;

-əgər  $\ln K_P < \ln \frac{P_D^{vD} P_R^{vR}}{P_A^{vA} P_B^{vB}}$  olarsa, onda (7.37) tənliyinə görə  $\Delta G > 0$  olur. Bu halda reaksiya özbaşına əks istiqamətdə gedir;

-əgər  $\ln K_P = \ln \frac{P_D^{vD} P_R^{vR}}{P_A^{vA} P_B^{vB}}$  olarsa, onda (7.37) tənliyinə görə  $\Delta G = 0$  olur. Bu halda sistem tarazlıq halında olur.

Reaksiyanın izoterm tənlikləri reaksiyanın tarazlıq sabitini ( $K_P$  və ya  $K_C$ ) onun termodinamik xarakteristikaları ( $\Delta G^0$  və ya  $\Delta A^0$ ) ilə əlaqələndirir. Məlumdur ki, bir sıra reaksiyalarda maddələrin tarazlıq təzyiqlərinin (qatılıqlarının) qiyməti təcrübi asanlıqla təyin olunur. Bu halda tarazlıq sabitinin qiymətini təcrübi təyin etməklə reaksiyanın standart Gibbs və Helmholtz enerjilərinin qiymətlərini (7.36) və (7.38) tənliklərindən hesablamaq olur.

Bəzi reaksiyalarda isə tarazlıq qatılıqlarını təcrübi təyin etmək mümkün olmur. Belə hallarda tarazlıq sabitinin qiyməti reaksiyanın standart Gibbs və Helmholtz enerjilərinin qiymətlərindən (7.36) və (7.38) tənliklərinə görə hesablanır.  $\Delta G^0$  və ya  $\Delta A^0$  qiymətləri reaksiyada iştirak edən maddələrin standart

əmələgəlmə entalpiyaları (daxili enerjiləri) və standart mütləq entropiyalarına əsasən Gibbs-Helmholts tənlikləri üzrə hesablanır:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 ; \Delta A^0 = \Delta U^0 - T \Delta S^0$$

Qeyd edək ki, müxtəlif reaksiyaları onların Gibbs enerjilərinin dəyişmələrinə görə müqayisə etmək üçün kimyəvi reaksiyaların Gibbs enerjilərinin dəyişmələrini müəyyən standart hal üçün hesablamaq lazımdır. Standart halda ilkin qarışıqda reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin (həm başlanğıc maddələrin, həm də məhsulların) parsial təzyiqləri (qatılıqları) vahidə bərabər götürülür, yəni  $P_i = 1$  ( $c_i = 1$ ).

\*İstənilən (7.32) reaksiyasına baxaq. Qəbul edək ki, ilkin halda yalnız başlanğıc maddələr verilmişdir (yəni, məhsullar yoxdur  $P_D = P_R = 0$ ). Onda (7.42) tənliyinə görə  $\Delta G < 0$  olur. Çünki, bu halda tənliyin sağ tərəfindəki ikinci hədd  $-\infty$  olur,  $\Delta G^0$  sonlu kəmiyyət olduğundan  $\Delta G < 0$  olur. Ona görə də reaksiya özbaşına düz istiqamətdə baş verəcək. İndi isə qəbul edək ki, ilkin halda yalnız məhsullar verilib (sistemdə başlanğıc maddələr yoxdur  $P_A = P_B = 0$ ). Bu halda (7.42) tənliyinə görə  $\Delta G > 0$  olur. Yəni, reaksiya özbaşına əks istiqamətdə baş verəcək.

Biz göstərdik ki, istənilən reaksiya şəraitdən asılı olaraq həm düz, həm də əks istiqamətdə baş verə bilər. Başqa sözlə, termodinamik baxımdan istənilən kimyəvi reaksiya kinetik dönəndir.

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

*Həlli:* Reaksiyanın izoterm tənliyinə görə

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

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

$K_p = 5,88 \cdot 10^5$  Pa olduğundan  $\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} < K_p$  olur. İzoterm tənliyinə görə  $\Delta G < 0$ . Deməli, reaksiya düz istiqamətdə gedəcək.

## 7.5. Temperaturun kimyəvi tarazlığa təsiri

Kimyəvi tarazlığa temperaturun təsirini Le Şatlye-Braun qaydası vəsfi izah edir. Bilidiyimiz kimi, bu qaydaya görə tarazlıqda olan sistemə xarici amil təsir göstərdikdə tarazlıq həmin amilin təsirinin zəifləməsi istiqamətində yerini dəyişir. Tarazlıqda olan kimyəvi sistemə istilik verməklə temperaturunu artırıqda sistem ona verilən istiliyin qarşısını birbaşa ala bilmir. Ancaq sistemdə tarazlıq yerini elə dəyişir ki, onun temperaturunun lazım olan temperatura çatması üçün tarazlıq yerini dəyişmədikdə tələb olunan istilikdən daha çox istilik sərf olunur. Başqa sözlə, temperatur artdıqda tarazlıq yerini elə dəyişir ki, istiliyi udsun. Yəni, temperatur artdıqda tarazlıq yerini endotermik reaksiya tərəfə dəyişir. Anoloji olaraq göstərmək olar ki, temperatur azaldıqda tarazlıq yerini ekzotermik reaksiya tərəfə dəyişəcək.

İndi isə miqdarı baxımdan temperaturun kimyəvi reaksiyanın tarazlığına təsirinə baxaq. Yəni, kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığına baxaq. Temperaturun kimyəvi reaksiyanın tarazlığına təsiri bilavasitə  $\Delta H^0$  (reaksiyanın standart entalpiyası) kəmiyyəti ilə müəyyənəlşir. Temperatur dəyişməsinin kiçik qiymətlərində  $\Delta H^0$  kəmiyyətini sabit qəbul etmək olar ki, bu da  $\Delta C_p^0$  kəmiyyətinin (reaksiyada iştirak edən maddələrin istilik tutumları fərqlinin) nisbətən kiçik qiymətlərində doğrudur; bu zaman  $\Delta S^0$  kəmiyyəti (reaksiyanın standart entropiyaya dəyişikliyi) praktiki olaraq temperaturdan asılı olmur. Bu halda tarazlığa temperaturun təsirini (7.36) tənliyi ilə müəyyənləşdirmək olar. Bu tənlikdə Gibbs-Helmholts tənliyini ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ) nəzərə alsaq, tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığı üçün aşağıdakı ifadəni alarıq

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7.43)$$

Tənlikdən görünür ki,  $\ln K_P$  - nin  $\frac{1}{T}$  - dən asılılığı düzxətlidir. Bu asılılığın qrafikində meyl bucağının tangensi  $-\frac{\Delta H^0}{R}$ -ə,  $\frac{1}{T} = 0$  olduqda ordinat oxundan kəsilən parça  $\frac{\Delta S^0}{R}$ -ə bərabərdir.

Əgər  $\ln K_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı düzxətli deyilsə, deməli verilmiş temperatur intervalında  $\Delta H^0$  və  $\Delta S^0$  kəmiyyətləri temperaturdan asılıdır. Bu halda da istənilən temperaturda  $\Delta H^0$  kəmiyyətini tapmaq olur. Bunun üçün əyrinin həmin temperatura uyğun nöqtəsində əyriyə toxunan çəkib, toxunanın meyl bucağının tangensindən  $-\frac{\Delta H^0}{R}$  kəmiyyətini tapırıq.

Əgər  $\Delta H^0$  temperaturdan asılı deyilsə, (7.43) tənliyini iki temperatur üçün yazıb, tənlikləri bir-birindən çıxsaq, alarıq

$$\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (7.44)$$

Tənlikdən görünür ki, əgər hər hansı  $T_1$  temperaturunda reaksiyanın tarazlıq sabiti məlumdursa, onda  $T_2$  temperaturunda tarazlıq sabitini hesablamaq olar.

(7.43) tənliyini sabit təzyiqdə temperatura görə diferensiallayaq ( $\Delta H^0$  və  $\Delta S^0$  kəmiyyətləri sabit qəbul olunmuşdur)

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (7.45)$$

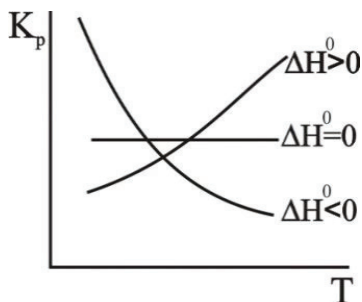
Bu tənliyini sadə halda aşağıdakı kimi də yaza bilərik

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (7.46)$$

(7.46) kimyəvi termodinamikanın əsas tənliklərindən biridir. Bu tənlik tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığının diferensial forması olub, ilk dəfə Vant-Hoff tərəfindən sabit təzyiqdə gedən

proseslər üçün verilmişdir (1885-ci il). (7.46) tənliyi *Vant-Hoff tənliyivə* ya *kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyi* adlanır.

Yuxarıda göstərdiyimiz (həmçinin (7.46) tənliyindən görünür) kimi, tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığı reaksiyanın istilik effektinin işarəsindən və qiymətindən asılı olur. Şəkil 6.1-də reaksiyanın istilik effektinin işarəsindən asılı olaraq tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığı verilmişdir.



**Şəkil 6.1.** Kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığı

Əgər reaksiya istiliyin udulması ilə gedərsə, yəni proses endotermik olarsa, onda  $\Delta H^\circ > 0$  olar. Ona görə də (7.46) tənliyinə görə endotermik reaksiyada  $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$  olar, yəni temperaturun artması ilə tarazlıq sabitinin qiyməti artır.

Ekzotermik reaksiya istiliyin ayrılması ilə getdiyindən  $\Delta H^\circ < 0$  olur, ona görə də  $\frac{d \ln K_P}{dT} < 0$  olar, yəni ekzotermik reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiyməti temperaturun artması ilə azalar.

Əgər kimyəvi reaksiya zamanı istilik effekti müşahidə olunmazsa, onda  $\Delta H^\circ = 0$  olduğundan  $\frac{d \ln K_P}{dT} = 0$  olur, ona görə də tarazlıq sabitinin qiyməti praktik olaraq temperaturdan asılı olmaz.

İzoxor şəraitdə baş verən kimyəvi reaksiyalar üçün (7.43), (7.44) və (7.45) ifadələrinə analogi olan və tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığını ifadə edən aşağıdakı tənlikləri çıxarmaq olar

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7.47)$$

$$\ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta U^0(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (7.48)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (7.49)$$

Sonuncu **reaksiyanın izoxor tənliyi** (Vant-Hoff, 1885) adlanır.

\* *Məsəl.* 2200 və 2400K temperaturlarda  $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$  reaksiyasının tarazlıq sabitləri, uyğun olaraq  $11,0 \cdot 10^{-4}$  və  $25,1 \cdot 10^{-4}$ -dür. Verilən temperatur intervalında reaksiyanın standart entalpiyasını hesablayın.

*Həlli:* (7.44) tənliyinə görə

$$\ln \frac{K_{2400}}{K_{2200}} = \ln \frac{25,1 \cdot 10^{-4}}{11,0 \cdot 10^{-4}} = \frac{\Delta H^0(2400 - 2200)}{8,31 \cdot 2200 \cdot 2400}$$

$$\Delta H^0 = 180,99 \text{ kC/mol}$$

\* *Məsəl.*  $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$  reaksiyası üçün 1000K temperaturda  $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16}$  Pa-dır. Reaksiyanın orta istilik effektinin  $\Delta H^0 = 561,3$  kC olduğunu bilərək 2000K temperaturda bu reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablayın.

*Həlli:* (7.44) tənliyinə görə

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Qiymətləri yerinə qoysaq

$$\ln K_{p,2} = \ln 4,033 \cdot 10^{-16} + \frac{561,3 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \frac{2000 - 1000}{1000 \cdot 2000} = -35,455 + 33,773 = -1,682$$

$$K_{p,2} = 0,186 \text{ Pa}$$

\* *Məsəl.*  $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH(q)$  reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin temperatur asılılığının

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



olduğunu bilərək, bu reaksiya zamanı standart entalpiya dəyişikliyinə hesablayın.

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

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d}{dT} \left[ 2,303 \left( -\frac{4984}{T} + 12,04 \right) \right] = \frac{2,30 \cdot 4984}{T^2}$$

Kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyinə görə

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

Sonuncu tənliklərdən

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

### 7.6\*. Müxtəlif temperaturlarda reaksiyanın tarazlıq sabitinin hesablanması. Gətirilmiş Gibbs enerjisi

Əvvəlki bölmədə biz reaksiyanın istilik effektinin praktik olaraq temperaturdan asılı olmadığı temperatur intervalında reaksiyaların tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığına baxdıq. Aydın ki, əksər reaksiyalar üçün istilik effektinin dəyişməsi temperaturdan əsaslı şəkildə asılı olduğuna görə belə yanaşma yalnız kiçik temperatur intervalları üçün doğrudur. Bu bölmədə istilik effektinin temperatur asılılığını və termodinamikanın üçüncü qanunununəzərə alıb müxtəlif temperaturlarda reaksiyanın tarazlıq sabitinin hesablanmasına baxacağıq.

Termodinamik verilənlərə görə tarazlıq sabitinin müxtəlif temperaturlarda hesablanması bir neçə üsullarla aparıla bilər. Əgər T temperaturunda reaksiya üçün  $\Delta G_T^0$  məlumdursa, hesablama  $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T)$  tənliyindən alınan

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (7.50)$$

tənliyi üzrə aparıla bilər. Əgər  $\Delta G_T^0$  məlum deyilsə, Vant-Hofun izobar tənliyini inteqrallamaq lazım gəlir. Belə inteqrallama o vaxt vacib olur ki,  $K_p$  -nin qiyməti müəyyən  $T_0$  temperaturunda məlum olsun və onun qiymətini digər temperaturda tapmaq lazım olsun. Belə hesablama

üçün  $T_0$  temperaturunda reaksiyanın entalpiyasını və reaksiyada iştirak edən maddələrin istilik tutumlarını bilmək lazımdır.

Vant-Hofun izobar tənliyini (7.46) inteqrallamaq üçün reaksiyanın istilik effektinin temperatur asılılığını bilmək lazımdır. Kirxhof qanununa görə

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad (7.51)$$

(7.51) tənliyini nəzərə almaqla (7.46) tənliyinin  $T_0 - T$  temperatur intervalında inteqrallasından alırıq

$$R \ln K_T = R \ln K_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT}{T^2} dT \quad (7.52)$$

Burada  $K_T$ ,  $K_{T_0}$  –  $T$  və  $T_0$  temperaturlarında  $K_P$  – ni göstərir. Sonuncu tənlikdə sağdakı birinci toplananı ona ekvivalent olan

$$R \ln K_{T_0} = \frac{\Delta G_{T_0}^0}{T_0} = -\frac{\Delta H_{T_0}^0}{T_0} + \Delta S_{T_0}^0$$

ifadəsi ilə əvəz edək. Onda

$$R \ln K_T = -\frac{\Delta H_{T_0}^0}{T_0} + \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta H_{T_0}^0 \frac{dT}{T^2} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad (7.53)$$

Sağ tərəfdəki birinci və üçüncü hədləri cəmləyək

$$-\frac{\Delta H_{T_0}^0}{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta H_{T_0}^0 \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H_{T_0}^0}{T_0} + \Delta H_{T_0}^0 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta H_{T_0}^0}{T}$$

Bunu əvvəlki tənlikdə nəzərə alıb və tənliyin hər tərəfini  $T$ -yə vursaq, verilmiş temperaturda tarazlıq sabiti üçün ifadə alarıq.

$$RT \ln K_T = -\Delta H_{T_0}^0 + T \Delta S_{T_0}^0 + T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad (7.54)$$

Sonuncu tənlik kimyəvi reaksiyaların termodinamikasında mühüm tənliklərdən biridir. Tənlikdən görünür ki, verilmiş  $T$  temperaturunda reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablamaq üçün  $T_0$  temperaturunda reaksiyanın entalpiya və entropiyası (və ya tarazlıq sabiti və entalpiyası), həmçinin reagentlərin istilik tutumları məlum olmalıdır.

Qəbul edək ki, reaksiya üçün ümumi halda

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2 + \Delta eT^{-2}$$

Onda istənilən temperaturda

$$RT \ln K_T = -\Delta H_{T_0}^0 + T \Delta S_{T_0}^0 + T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta dM_2 + \Delta eM_{-2}) \quad (7.55)$$

Burada  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  və  $M_{-2}$  ilə inteqrallar işarə olunmuşdur ki, onların qiymətləri yalnız inteqrallama sərhədlərindən ( $T_0$  və  $T$ ) asılıdır:

$$M_0 \equiv \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T dT = \ln \frac{T}{T_0} - \frac{T - T_0}{T}$$

$$M_1 \equiv \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T T dT = \frac{(T - T_0)^2}{2T}$$

$$M_2 \equiv \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T T^2 dT = \frac{T^2}{6} - \frac{T_0^2}{2} + \frac{T_0^3}{3T}$$

$$M_{-2} \equiv \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T T^{-2} dT = \frac{(T_0 - T)^2}{2T^2 T_0}$$

Qeyd edək ki, adətən maddələrin əmələgəlmə entalpiyalarının və entropiyalarının qiymətləriməlumat kitablarında 298K-də verildiyindən  $T_0 = 298K$  götürülür.

(7.55) tənliyi tarazlıq sabitinin nisbətən dəqiq qiymətini hesablamağa imkan verir. Tarazlıq sabitinin dəqiq hesablanması bəzi hallarda məqsədəuyğun deyil. Belə ki,  $K_p \gg 1$  (və ya  $K_p \ll 1$ ) olduqda  $\Delta G^0 \ll 0$  ( $\Delta G^0 \gg 0$ ) olur və uyğun olaraq tarazlıq reaksiya məhsulları (başlanğıc maddələr) tərəfə güclü yönəlmiş olur. Bu məlumatlar verilmiş şəraitdə reaksiyanın mümkünlüyü və tam getməsi haqqında mühakimələr yürütməyə imkan verir. Ona görə də tarazlığın düz və ya əks reaksiya istiqamətində kifayət qədər yönəldiyini göstərən təqribi hesablamalar dəqiqlik tələb etmirlər. Yalnız  $K_p$  qiyməti 1-ə yaxın olduqda dəqiq hesablamalar tələb olunur. Bu baxımdan (7.55) tənliyinin xüsusi halları olan  $\Delta e = 0$ ;  $\Delta e = 0, \Delta d = 0$ ;  $\Delta e = 0, \Delta d = 0, \Delta b = 0$ ;  $\Delta C_p = 0$  yaxınlaşmalarından geniş istifadə olunur. Məs.,  $\Delta C_p = 0$  olduqda

$$RT \ln K_T = -\Delta H_{298}^0 + T \Delta S_{298}^0$$

ifadəsi alınır. Aydınır ki, bu tənlikdə təqribilik böyükdür və ondan tarazlıq sabitinin yalnız ilkin qiymətləndirilməsində istifadə etmək məsləhətdir. Nisbətən dəqiq qiymətləndirmə  $\Delta b = 0$ ,  $\Delta d = 0$ ,  $\Delta e = 0$  olduqda (yəni,  $\Delta C_p$  temperaturdan asılı olmadıqda) aparılır. Bu halda

$$RT \ln K_T = -\Delta H_{298}^0 + T \Delta S_{298}^0 + T \Delta a \left( \ln \frac{T}{298} - \frac{T - 298}{T} \right) \quad (7.56)$$

Reaksiyanın tarazlıq sabitinin (7.55) tənliyi üzrə hesablanmasından hal-hazırda geniş istifadə olunur və kifayət qədər dəqiq nəticələr alınır. Bu, onunla izah olunur ki, (7.55) tənliyindəki  $\Delta H_{T_0}^0$  ( $\Delta H_{298}^0$ ) və  $\Delta S_{T_0}^0$  ( $\Delta S_{298}^0$ ) kəmiyyətlərini hesablamaq üçün lazım olan maddələrin əmələgəlmə entalpiyaları  $\Delta_f H_{298}^0$  və mütləq entropiyalarının  $S_{298}^0$  qiymətləri məlumat cədvəllərindən götürülür və onların qiymətləri kifayət qədər dəqiqdir.  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  kəmiyyətlərində dəqiqlik yüksək olmasa da (7.55) tənliyindəki mötərizədəki ifadənin qiyməti kiçik olur və tarazlıq sabitinin dəqiqliyinə mahiyyətli təsir göstərmir.

Qeyq edək ki,  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  və  $M_{-2}$  kəmiyyətləri yalnız temperaturun funksiyalarıdır və onların qiymətləri müxtəlif cədvəllərdə verilir.

Son zamanlar reaksiyanın tarazlıq sabitinin dəqiq hesablanmasının digər üsuluna üstünlük verilir. Reagentlərin istilik tutumlarının təsviri üçün mürəkkəb polinomlardan istifadə əvəzinə müxtəlif temperaturlarda birbaşa  $H_T^0 - H_0^0$  və  $S_T^0$  funksiyalarının qiymətlərindən istifadə olunur. Bu halda tarazlıq sabitini hesablamaq üçün bir (7.50) tənliyi kifayət edir. Ona görə də termodinamik kəmiyyətlərin müasir məlumat kitablarında  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  və  $\Delta S^0$  qiymətləri verilən cədvəllərlə yanaşı, **gətirilmiş Gibbs enerjisi**  $\Phi^0$  və ya  $\Phi^{0'}$  cədvəlləri də verilir. Gətirilmiş Gibbs enerjisinin qiymətləri temperaturdan zəif asılıdır. Ona görə də cədvəllərdə onların qiymətləri 100 və ya 500K-dən bir veriləcə də lazımı temperatur üçün interpolyasiya və ekstrapolyasiya yolu ilə onların tapılmış qiymətləri kifayət qədər dəqiq olur. Gətirilmiş Gibbs enerjisi aşağıdakı eyniyyətə müəyyənləşir

$$\Phi^0 \equiv -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T} \quad (7.57)$$

Burada  $H_0^0$  – verilmiş maddənin mütləq sıfır temperaturda entalpiyasıdır.

0-298K intervalında təcrübi nəticələr olmadıqda  $\Phi'$  kəmiyyəti tətbiq olunur

$$\Phi^{0'} \equiv -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (7.58)$$

Gətirilmiş Gibbs enerjisi vasitəsilə müxtəlif temperaturlarda tarazlıq sabitinin hesablanmasına baxaq. (7.57) tənliyindən alırıq

$$\Delta G_T^0 = -T\Delta\Phi_T^0 + \Delta H_0^0 \quad (7.59)$$

Onda istənilən T temperaturunda tarazlıq sabiti

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^0 = T\Delta\Phi_T^0 - \Delta H_0^0 \quad (7.60)$$

və ya

$$\ln K_p = \frac{\Delta\Phi_T^0}{R} - \frac{\Delta H_0^0}{RT} \quad (7.60')$$

(7.59), (7.60) tənliklərində  $\Delta\Phi_T^0$  kəmiyyəti verilmiş T temperaturunda reaksiya nəticəsində gətirilmiş Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta\Phi_T^0 = \sum(\nu_i \Phi_{T,i}^0)_{m\grave{a}h} - \sum(\nu_i \Phi_{T,i}^0)_{baş} \quad ;$$

$\Delta H_0^0$  – reaksiyanın mütləq sıfır temperaturda entalpiyasıdır  $\Delta H_0^0 = \sum(\nu_i H_{0,i}^0)_{m\grave{a}h} - \sum(\nu_i H_{0,i}^0)_{baş} = \sum(\nu_i H_{0,f,i}^0)_{m\grave{a}h} - \sum(\nu_i H_{0,f,i}^0)_{baş}$

Yuxarıdakı kimi,  $\Phi^0$  gətirilmiş Gibbs enerjisinin qiymətindən istifadə etməklə alarıq

$$\ln K_p = \frac{\Delta\Phi_T^0}{R} - \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} \quad (7.61)$$

Aşağıdakı məsələlərin həllərinin müqayisəsindən görünür ki, gətirilmiş Gibbs enerjilərinin qiymətlərindən istifadə etməklə reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin qiymətlərinin müxtəlif temperaturlarda dəqiq hesablanması əvvəlki üsulla müqayisədə çox sadədir.

\*Məsələ 1. Standart şəraitdə  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(q)$  reaksiyasının tarazlıq sabitini hesablayın. Lazımı məlumatları sorğu kitabından götürün.

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

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

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

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -201,2 \text{ kC/mol}; S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 239,7 \text{ C/(mol}\cdot\text{K)}$$

Standart şəraitdə reaksiyanın entalpiya və entropiya dəyişikliyi hesablayaq.

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) = \\ &= -201,2 - (-110,5) - 2 \cdot 0 = -90,7 \text{ kC} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S_{298}^0(\text{CO}) - 2S_{298}^0(\text{H}_2) = \\ &= 239,7 - 197,4 - 2 \cdot 130,6 = -218,9 \text{ C/K} \end{aligned}$$

Reaksiyanın standart Gibbs enerjisinin dəyişməsi hesablayaq

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

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

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

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

$$K_p = 2,95 \cdot 10^4 \text{ Pa}^{-2}$$

\*Məsələ 2. Gətirilmiş Gibbs enerjilərinin və  $\Delta H_f^0$  qiymətlərindən istifadə etməklə 1000 K temperaturda  $\text{CO}(q) + 2\text{H}_2(q) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(q)$  reaksiyasının tarazlıq sabitini hesablayın. Lazımı məlumatları sorğu kitabından götürün.

Həlli: Maddələr üçün 1000 K temperaturda uyğun qiymətləri sorğu cədvəllərindən tapırıq

Maddə	$\Phi^0, \frac{C}{\text{mol} \cdot K}$	$-\Delta H_{f,0}^0, \text{ kC/mol}$
H <sub>2</sub>	136,98	0
CO	204,05	113,81
CH <sub>3</sub> OH	257,65	190,25

(7.60) tənliyinə görə

$$\ln K_{p,1000} = \frac{\Delta \Phi_{1000}^0}{R} - \frac{\Delta H_0^0}{RT} = \frac{1}{R} \left( \Delta \Phi_{1000}^0 - \frac{\Delta H_0^0}{T} \right)$$

Reaksiya üçün

$$\Delta \Phi_{1000}^0 = 257,65 - 204,05 - 2 \cdot 136,98 = -220,36 \frac{C}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Delta H_0^0 = -(190,25 - 113,81 - 2 \cdot 0) = -76,44 \frac{\text{kC}}{\text{mol}}$$

Bu qiymətləri yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaraq

$$\ln K_{p,1000} = \frac{1}{8,31} \left( -220,36 - \frac{-76,44 \cdot 10^3}{1000} \right) = -17,32$$

$$K_{p,1000} = 3 \cdot 10^{-8}$$

## 7.7. Tarazlıq sabitinin hesablanması üsulları.

### Tarazlığın kombinə edilməsi

Reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin hesablanması üsullarını ümumi halda iki qrupa bölmək olar: 1) maddələrin tarazlıq təzyiqlərinin (qatılıqlarının) qiymətləri təcrübi təyin edilmiş reaksiyanın tarazlıq sabiti hesablanır; 2) kimyəvi reaksiyanın standart Gibbs enerjisi  $\Delta_r G^0$  müəyyənləşdirilir və  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  tənliyinə əsasən tarazlıq sabiti hesablanır.

Birinci üsula baxaq. Məlumdur ki, bir sıra reaksiyalarda maddələrin tarazlıq təzyiqlərinin (qatılıqlarının) qiyməti təcrübi asanlıqla təyin olunur. Bu halda tarazlıq sabitinin qiyməti (7.15), (7.20) və (7.21) tənlikləri üzrə hesablanır. Bu üsuldən istifadə etdikdə nəzərə almaq lazımdır ki, reaksiya həqiqi tarazlıq halında olmalıdır. Buna əmin olmaq üçün ilkin olaraq həm yalnız başlanğıc maddələri, həm də yalnız məhsulları götürməklə reaksiyanı aparmaq lazımdır.

**İkinci qrup** üsullarda reaksiyanın Gibbs enerjisinin dəyişməsinin  $\Delta_r G^0$  müəyyənləşdirilməsini dörd yerə ayıra bilərik:

**a)** Qalvanik elementin standart elektrik hərəkət qüvvəsi  $E^0$  təcrübi müəyyən edilir və  $\Delta_r G^0 = -zFE^0$  tənliyindən qalvanik elementdə baş verən reaksiyanın Gibbs enerjisi hesablanır. Qeyd edək ki, bu üsulla təyin olunan  $\Delta_r G^0$  qiyməti yüksək dəqiqliyə malik olur. Üsulun mənfi cəhəti odur ki, əksər reaksiyaları elektrokimyəvi yolla həyata keçirmək mümkün deyil.

**b)** Reaksiyanın entalpiyası  $\Delta_r H^0$  kalorimetrik üsulla, entropiyası  $\Delta_r S^0$  termodinamikanın üçüncü qanunu əsasında maddələrin mütləq entropiyasına görə müəyyən edilir. Reaksiyanın Gibbs enerjisi  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$  tənliyi üzrə hesablanır.

**c)** Spektroskopik təcrübələrin köməyi ilə alınan molekulyar məlumatlar əsasında reaksiyada iştirak edən maddələrin gətirilmiş Gibbs enerjiləri  $\Phi^0$  statistik termodinamik üsullarla hesablanır. Sonra maddənin mütləq sıfır temperaturda entalpiyası (və ya 298 K temperaturda entalpiyası) istifadə olunmaqla (7.59) tənliyi üzrə reaksiyanın Gibbs enerjisi müəyyən edilir.

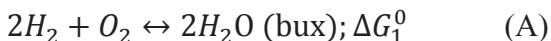
**d)** *Reaksiyanın Gibbs enerjisinin dolayı yollarla hesablanması.* Bəzən bizi maraqlandıran reaksiyada iştirak edən bir və ya bir neçə maddənin əmələgəlmə Gibbs enerjiləri  $\Delta_f G^0$  məlum olmadığından reaksiyanın Gibbs enerjisini  $\Delta_r G^0 =$

$\sum(v_i \Delta_f G_i^0)_{m\grave{a}h} - \sum(v_i \Delta_f G_i^0)_{baş}$  tənliyi üzrə hesablamaq olmur.

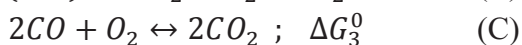
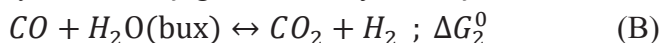
Bu halda əgər verilən reaksiyanın tənliyini Gibbs enerjiləri məlum olan digər reaksiya tənliklərinin cəbri cəmi ilə ifadə etmək mümkündürsə, verilən reaksiyanın Gibbs enerjisini hesablamaq olur. Bəzən bu üsula **tarazlığın kombinə olunması** (və ya kimyəvi reaksiyaların kombinə olunması) da deyilir.

Bildiyimiz kimi, Gibbs enerjisi hal funksiyasıdır. Ona görə də reaksiya zamanı onun dəyişməsi reaksiyanın getdiyi mərhələlərin sayından asılı olmayıb, yalnız başlanğıc maddə və məhsulların təbiəti və halı ilə müəyyən edilir. Bu səbəbdən reaksiyaların Gibbs enerjilərinin hesablanması Hess qanununa əsaslanaraq reaksiyaların istilik effektlərinin hesablanması kimi apara bilərik. Hess qanununda olduğu kimi bu halda da başlanğıc maddələrin, aralıq birləşmələrin və reaksiya məhsullarının temperaturları eyni olmalıdırlar. Reaksiyanın standart Gibbs enerjisi hesablandıqda qəbul edilir ki, reaksiyanın komponentlərindən hər biri 1 atm təzyiq altında olur, bərk və maye maddələr təmiz faza halında, qaz halında olan maddələr isə ideal qaz olur (qazlar üçün  $P_i^0 = 1$  atm şərti ödənilməlidir).

Bəsit maddələrdən suyun əmələ gəlməsi reaksiyasına baxaq



Bu reaksiya zəncirvari xarakter daşıyır və sistem tarazlıq halına keçdikdə  $H_2$  və  $O_2$ -nin parsial təzyiqləri və ya qatılıqları çox kiçik olduğundan, onları praktik olaraq təyin etmək olmur. Ona görə də bu reaksiyanın Gibbs enerjisini müəyyən etmək üçün Gibbs enerjiləri məlum olan və tənliklərinin cəbri cəmi bu reaksiyanın tənliyini verən aşağıdakı reaksiyalar seçilir.





(A), (B) və (C) reaksiyalarının tənliklərindən görünür ki,  $(A) + 2(B) = (C)$ . Onda  $(A) = (C) - 2(B)$  olduğundan bu reaksiyaların Gibbs enerjiləri arasında da anoloji əlaqə olmalıdır. Yəni,

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_3^0 - 2\Delta G_2^0 \quad (7.62)$$

Bu tənlikdən istifadə edərək (B) və (C) reaksiyalarının Gibbs enerjilərindən (A) reaksiyasının Gibbs enerjisini hesablaya bilərik.

$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  olduğunu nəzərə alsaq, (7.62) tənliyinə əsasən yazıla bilər

$$RT \ln K_{p,1} = RT \ln K_{p,3} - 2RT \ln K_{p,2} \quad (7.63)$$

Sonuncu tənlikdən (A), (B) və (C) reaksiyalarının tarazlıq sabitləri arasında əlaqə alırıq

$$K_{p,1} \cdot K_{p,2}^2 = K_{p,3} \quad (7.64)$$

Bu tənlikdən görüldüyü kimi, (A) reaksiyasının təcrübi təyin oluna bilməyən tarazlıq sabitini (B) və (C) reaksiyalarının tarazlıq sabitlərindən (onları təcrübi təyin etmək olur) hesablamaq olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, qaz halında olan üzvi maddələr arasında baş verən reaksiyaların tarazlıq sabitinin təqribi qiymətini molekulyar daxili rabitələrin əmələgəlmə Gibbs enerjisindən (onların qiymətləri məlumat cədvəllərində verilir) hesablamaq münasibdir. Bu zaman birləşmənin əmələgəlmə Gibbs enerjisi rabitələrin əmələgəlmə Gibbs enerjilərinin cəminə bərabər götürülür (məs., butan üçün  $\Delta_f G^0(C_4H_{10}) = 10\Delta_f G^0(C - H) + 3\Delta_f G^0(C - C)$ ). Reaksiyanın Gibbs enerjisi  $\Delta_r G^0$  maddələrin əmələgəlmə Gibbs enerjilərindən hesablanır.

\* Məlumat kitablarında əsasən maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyaları  $\Delta_f H^0$  və standart entropiyaları verildiyindən təcrübi öyrənilməyən reaksiyalar üçün adətən reaksiyanın standart Gibbs enerjisi  $\Delta_r G^0(298)$  hesablanır. Onun işarə və qiymətinə görə reaksiyanın standart şəraitdə baş vermə mümkünlüyü haqqında mühakimə yürüdülmür. Əgər

hesablama nəticəsində  $\Delta_r G^0(298)$  üçün nisbətən kiçik müsbət qiymət alınmışdırsa, bu həmin reaksiyanın ümumiyyətlə mümkün olmaması demək deyildir. Hesablamanın nəticəsi onu göstərir ki, reaksiya standart şəraitdə mümkün deyildir. Başqa şəraitdə (başqa temperaturda, başlanğıc maddələrin başqa ilkin təzyiq və ya qatılıqlarında, məhsulları reaksiya zonasından fasiləsiz çıxardıqda və s.) bu reaksiya baş verə bilər. Bu halda dəqiq hesablama göstərir ki, hansı şəraitdə  $\Delta_r G < 0$  olar. Müxtəlif şəraitlərdə dəqiq hesablamanın aparılmasının məqsəduyğunluğunu müəyyən edən kriteriya kimi  $\Delta_r G^0(298) \approx 400 \text{ kC/mol}$  qiyməti tövsiyə olunur. Yəni,  $\Delta_r G^0(298) < 0$  olarsa, reaksiya yalnız standart şəraitdə deyil, həmçinin digər şəraitlərdə də özbaşına mümkündür;  $\Delta_r G^0(298) = 0 \div 400 \text{ kC/mol}$  olarsa, reaksiyanın özbaşına baş verməsi şübhəlidir,  $\Delta_r G < 0$  olması şəraitini müəyyən etmək üçün dəqiq hesablamalar lazımdır;  $\Delta_r G^0(298) > 400 \text{ kC/mol}$  olarsa, reaksiya standart və münasib şəraitlərdə baş verməyəcək (çox yüksək və ya aşağı temperatur və təzyiqlərdə baş verə bilər).



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



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

reaksiyaları üçün tarazlıq sabitinin temperatur asılılıqlarından istifadə edərək  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{q})$  (3) reaksiyasının tarazlıq sabitinin temperatur asılılığını müəyyən edin.

*Həlli:* Göründüyü kimi, (3) tənliyini almaq üçün (1) və (2) tənliklərini toplamaq lazımdır.

(3)=(1)+(2) Onda bu reaksiyalar zamanı standart Gibbs enerjilərinin dəyişmələri arasında əlaqə  $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$  olar.

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

olduğundan yaza bilərik:

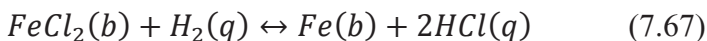
$$-2,303RT \lg K_{p,3} = -2,303RT \lg K_{p,1} - 2,303RT \lg K_{p,2} \quad \text{və ya}$$

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

## 7.8. Heterogen sistemlərdə kimyəvi tarazlıq

İki və daha çox fazanın iştirak etdiyi kimyəvi reaksiyalar *heterogen kimyəvi reaksiyalar* adlanır. Belə reaksiyalarda

maddələr qaz və kondensləşmiş (bərk və ya maye) fazalarda ola bilərlər. Qəbul edək ki, heterogen reaksiyada iştirak edən bütün kondensləşmiş fazalar təmiz maddələrdən ibarətdir, yalnız qaz faza məhlul ola bilər. Belə reaksiyalara aşağıdakıları misal göstərmək olar



Homogen və heterogen reaksiyaların tarazlıq şərti eynidir. Hər iki halda tarazlıq halında reaksiya məhsullarının və başlanğıc maddələrin kimyəvi potensialları cəmi bərabər olur

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (7.68)$$

Qəbul edək ki, sistemdə (7.67) reaksiyasına analogi olan



heterogen reaksiyası baş verir. (7.68) tənliyinə görə bu reaksiyanın tarazlıq şərti

$$\sum v_i \mu_i = (\mu_D + 2\mu_R) - (\mu_A + \mu_B) \quad (7.70)$$

Qazların ideal qaz qanunlarına tabe olduqlarını qəbul etsək, ideal qazların kimyəvi potensialları  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$  olduğundan (7.70) tənliyindən alırıq

$$\mu_D^0 + 2\mu_R^0 + 2RT \ln P_R - \mu_A^0 - \mu_B^0 - RT \ln P_B = 0$$

Bərk fazalar təmiz fərdi maddələr olduqlarından onların kimyəvi potensialları verilmiş temperaturda sabit olub reaksiyanın getmə dərəcəsiindən (tamamilə sərf olunana qədər) asılı deyildir. Ona görə də bu tənlikdə bərk maddələrin kimyəvi potensialları sabit götürülmüşdür (yalnız çox yüksək təzyiqlərdə bərk maddələrin kimyəvi potensialları təzyiqdən asılı olur). Sonuncu tənlikdən yazsa bilərik

$$RT \ln \frac{P_R^2}{P_B} = \mu_A^0 - \mu_D^0 - 2\mu_R^0 + \mu_B^0$$

və ya

$$\ln \frac{P_R^2}{P_B} = \frac{\mu_A^0 - \mu_D^0 - 2\mu_R^0 + \mu_B^0}{RT} \quad (7.71)$$

Göründüyü kimi, bu ifadənin sağ tərəfi yalnız temperaturdan asılıdır. Onu  $\ln K_P$  ilə işarə etsək

$$K_P = \frac{P_R^2}{P_B} \quad (7.72)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadə onu göstərir ki, heterogen sistemlərdə kütlələrin təsiri qanununun ifadəsi homogen sistemlərdə olduğu na oxşardır. Fərq ondadır ki, *heterogen kimyəvi reaksiyaların tarazlıq sabitinin ifadəsinə kondensləşmiş fazaların parsial təzyiqləri* (və ya qatılıqları) *daxil olmur*. Məs., (7.65)-(7.67) reaksiyalarının tarazlıq sabitlərinin ifadələri uyğun olaraq aşağıdakı kimidir:

$$K_P = P_{CO_2}; \quad K_P = P_{NH_3} \cdot P_{HCl}; \quad K_P = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} \quad (7.73)$$

Bu reaksiyaların *tarazlıq sabitləri* tarazlıqda olan *bərk* (və ya maye) *maddənin miqdarından asılı olmur* (əgər bu faza tamamilə sərf olunmayıbsa).

(7.65) reaksiyasına baxaq. Əgər verilmiş temperaturda  $CaCO_3$  üzərində karbon dioksidin parsial təzyiqi  $P_{CO_2} = K_P$  olarsa, sistemdə olan  $CaCO_3$ ,  $CaO$  və  $CO_2$ -nin miqdarı dəyişməyəcəkdir; əgər  $P_{CO_2} < K_P$  olarsa, onda kalsium karbonatın hamısı  $CaO$  və  $CO_2$ -yə çevriləcəkdir; əgər  $P_{CO_2} > K_P$  olarsa, onda  $CaO$ -nun hamısı  $CaCO_3$ -ə çevriləcəkdir. Bu baxımdan təmiz bərk (və ya maye) maddələrin iştirak etdiyi tarazlıqlar digər kimyəvi tarazlıqlardan (o cümlədən bərk və maye məhlulların iştirak etdiyi kimyəvi tarazlıqlardan) fərqlənir. Yəni, digər kimyəvi tarazlıqlarda komponentlərdən birinin parsial təzyiqi sabit saxlanıldıqda tarazlıq yerini yeni tarazlıq halına dəyişirdi (digər

komponentlərin parsial təzyiqləri elə dəyişirdi ki,  $\prod P_i^{v_i} = K_p$  olsun), ancaq reaksiya axıradək getmirdi.

Göstərmək olar ki, homogen kimyəvi tarazlıq heterogen kimyəvi tarazlığın (bu halda kondensləşmiş fazalarda məhlullar əmələ gələ bilər) xüsusi-birfazlı halıdır. Ona görə də homogen kimyəvi tarazlıq üçün bu fəsilə göstərdiyimiz qanunauyğunluqlar heterogen kimyəvi tarazlıqlar üçün də doğrudur. Aşağıda heterogen (7.69) reaksiyası misalında onlara baxaq.

Əvvəla qeyd edək ki, verilmiş temperaturda heterogen reaksiyanın standart Gibbs enerjisi ilə tarazlıq sabiti arasında əlaqə belədir

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (7.74)$$

İkinci, heterogen reaksiyanın izoterm tənliyi aşağıdakı kimidir

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_R^2}{P_B} \quad (7.75)$$

Aydın ki, bu tənlikdə  $P_R$  və  $P_B$  təzyiqləri R və B maddələrinin verilmiş haldakı parsial təzyiqləridir. Onların və tarazlıq sabitinin qiymətinə görə verilmiş halda reaksiyanın istiqamətini müəyyən etmək olar. Yəni, əgər  $K_p > \frac{P_R^2}{P_B}$  olarsa,  $\Delta G < 0$  olacaq və reaksiya özbaşına düz reaksiya istiqamətində baş verəcək; əgər  $K_p < \frac{P_R^2}{P_B}$  olarsa,  $\Delta G > 0$  olacaq və reaksiya özbaşına əks reaksiya istiqamətində baş verəcək; əgər  $K_p = \frac{P_R^2}{P_B}$  olarsa,  $\Delta G = 0$  olacaq və reaksiya tarazlıq halında olacaq.

Üçüncü, heterogen reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin temperatur asılılığı Vant-Hoffun izobar tənliyi ilə müəyyənləşir

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (7.76)$$

Bu tənlikdən istifadə etməklə homogen kimyəvi tarazlıqda olduğu kimi (reaksiya entalpiyasının qiymət və işarəsindən asılı olaraq), tarazlıq sabitinin müxtəlif temperaturlarda qiymətini hesablamaq olar.

Dördüncü, tarazlığa təzyiqin təsiri

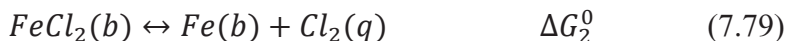
$$\frac{d \ln K_x}{dP} = -\frac{\Delta v}{P} \quad (7.77)$$

tənliyi və ya Plank–Van-Laar tənliyi ilə müəyyənləşir.

$$\frac{d \ln K_x}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (7.78)$$

Göründüyü kimi, (7.69) reaksiyası üçün  $\Delta v = 1$ .

Beşinci, heterogen reaksiyalara da tarazlığın kombinə edilməsini tətbiq etmək olar (kombinədə istifadə olunan reaksiyalar eyni şəraitdə baş verirlər). Məs., (7.67) reaksiyasının tənliyini aşağıdakı reaksiya tənliklərinin fərqi ilə ifadə edə bilərik



Yəni, (7.67)=(7.79)-(7.80). Ona görə də əgər (7.67) reaksiyasının standart Gibbs enerjisi  $\Delta G_1^0$  olarsa, onda  $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0$  olar. (7.74) tənliyini nəzərə alsaq

$$-RT \ln K_{P,1} = -RT \ln K_{P,2} + RT \ln K_{P,3}$$

$$K_{P,1} = \frac{K_{P,2}}{K_{P,3}} \quad (7.81)$$

olar. Sonuncu ifadədən görünür ki, yuxarıdakı üç reaksiyadan ikisinin tarazlıq sabiti məlum olarsa, üçüncü reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablamaq mümkündür.

Altıncı, homogen reaksiyalarda olduğu kimi, heterogen reaksiyalarda da tarazlıq sabitinin qiymətindən istifadə edərək reaksiyanın çıxımını hesablamaq olar. Buna növbəti bölmədə baxacağıq.

Qeyd edək ki, biz yuxarıda heterogen kimyəvi tarazlığa aid tənlikləri Gibbs enerjisi ilə ifadə etdik. Uyğun şəraitdə yuxarıdakılara uyğun anoloji tənlikləri Helmholtz enerjisindən istifadə etməklə də yazmaq olar. Həmçinin yuxarıdakı tənliklər ideal sistemlərdə kimyəvi tarazlıqları xarakterizə edirlər. Əgər sistemdə ideallıqdan kənarçıxma müşahidə olunursa, onda homogen reaksiyalarda olduğu kimi, tənliklərdə komponentlərin təzyiqləri uçuculuqla, qatılıqları aktivliklə əvəz olunmalıdır.

\* Verilmiş temperaturda kimyəvi potensialların bərabərləşməsi reagentlərin qatılıqlarının dəyişməsi hesabına baş verir. Heterogen reaksiyaların xüsusiyyəti ondadır ki, prinsip etibarı ilə kondensləşmiş maddə həm kondensləşmiş, həm də qaz fazada ola bilər. Ona görə də onun üçün kimyəvi potensialın seçilməsində alternativlik ortaya çıxır. Tarazlıq halında komponentin bütün fazalarda, o cümlədən qaz fazada kimyəvi potensialları bərabər olur. Yəni, əgər qaz idealdirsə, onda bərk fazanın kimyəvi potensialı

$$\mu_i(b) = \mu_i^0(b) = \mu_i(q) = \mu_i^0(q) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Ona görə də komponentin kimyəvi potensialı kimi  $\mu_i(b)$  və ya  $\mu_i(q)$  kəmiyyətlərindən istənilən birini seçmək olar. Burada müasir standartlaşdırma belədir. Komponentin parsial təzyiqi 1 atm-dən aşağı olan temperaturlarda bərk fazanı standart seçirlər. Bu halda cədvəllərdə bərk maddə üçün molyar Gibbs enerjisi  $\mu_i^0(b) = G_i^0(b)$  verilir və  $\mu_i^0(q)$  kəmiyyətindən istifadə olunmur. Komponentin parsial təzyiqi 1 atm-dən böyük olan temperaturlarda komponentin bütün xassələri qaz üçün hesablanır və  $\mu_i(q) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$  kəmiyyətindən istifadə olunur.

\* Bəzən (7.72) tənliyini müzakirə etdikdə göstərilir ki, heterogen reaksiyaların tarazlıq sabiti ifadəsinə bərk maddələrin parsial təzyiqləri ona görə daxil deyil ki, onlar verilmiş temperaturda sabitdirlər və onların qiyməti tarazlıq sabitində nəzərə alınır. Bu, doğru deyil, çünki bu halda tarazlıq sabitinin ədədi qiyməti dəyişərdi.

\* Heterogen (7.69) reaksiyası üçün verilən tarazlıq sabitinin (7.72) ifadəsi reaksiyanın bərk komponentləri bərk məhlul əmələ gətirdikdə dəyişir. Qəbul etsək ki, bərk A və D komponentləri bir-birində bərk məhlul əmələ gətirirlər, onda (7.69) heterogen reaksiyasının tarazlıq sabiti

$$K_P = \frac{P_R^2}{P_B} \cdot \frac{a_D}{a_A}$$

olur. Burada  $a_A$  və  $a_D$  – bərk məhlulda A və D komponentlərinin aktivlikləridir.

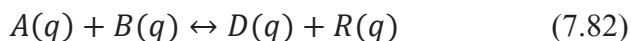
### 7.9. Məhsulun çıxımının hesablanması

Tarazlıq sabitinin istənilən praktik hesablanmasında son məqsəd *tarazlıq qarışıqında reaksiya məhsullarının miqdarının başlanğıc maddələrin miqdarına nisbətini*, yəni *məhsulun çıxımının* hesablanmasıdır. Reaksiyaların çıxımının hesablanması üçün adətən tarazlıq sabiti  $K_x$  tətbiq olunur və tarazlıq qarışıqının tərkibi mol payı ilə ifadə olunur.

Tarazlıq sabitinin məlum K qiymətində və komponentlərin verilmiş ilkin qatılıqlarında tarazlıq qarışıqının tərkibinin hesablanması məsələsi tarazlıq sabitinin ifadəsinin reagentlərin material balansı tənlikləri ilə birgə həllini tələb edir. Belə məsələlərinin həllinin çətinliyi reaksiyanın stexiometrik tənliyinin formasından güclü asılı olur. Bəzi tarazlıq qatılıqlarını təcrübi təyin etmək mümkün olduqda məsələnin həlli xeyli asanlaşır. Bu halda yalnız yerdə qalan komponentlərin tarazlıq qatılıqlarını hesablamaq lazım gəlir.

Reaksiyaların stexiometrik tənlikləri çox müxtəlif olduğundan ümumi reaksiya tənliyi əsasında çıxımın hesablanması bəzən qeyri-müəyyənlik törədir. Ona görə də konkret ümumi reaksiyalar misalında reaksiya qarışıqında maddələrin tarazlıq mol sayının hesablanmasından çıxımın tapılmasına baxacağıq.

Əvvəlcə qaz fazada molekullar sayının dəyişməməsi ilə gedən homogen reaksiyalara baxaq. Məs.,





Qəbul edək ki, ilkin anda yalnız başlanğıc maddələr verilmişdir və  $n_0(A) = n_0(B) = a$  ;  $n_0(D) = n_0(R) = 0$  . Tarazlıq halında qarışıqda  $d$  mol D vardır. Onda, tarazlıq halında qarışıqda maddələrin mol miqdarı  $n(A) = n(B) = a - d$ ;  $n(D) = n(R) = d$  ; qarışıqın ümumi mol sayı  $2a$  olacaq (reaksiya nəticəsində mol sayı dəyişmir).

Qarışıqda maddələrin mol payları

$$x_A = x_B = \frac{a-d}{2a}$$

$$x_D = x_R = \frac{d}{2a}$$

Bu qiymətləri tarazlıq sabitinin ifadəsində nəzərə alıb, məhsulların tarazlıq mol miqdarını  $d$  hesablayaq

$$K = \frac{x_D \cdot x_R}{x_A \cdot x_B} = \frac{d^2}{(a-d)^2}$$

$$d^2(K - 1) - 2adK + Ka^2 = 0$$

$$d = \frac{2aK \pm \sqrt{(2aK)^2 - 4K(K-1)a^2}}{2(K-1)} = \frac{2aK \pm 2a\sqrt{K}}{2(K-1)}$$

$$d = \frac{a\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} \quad (7.83)$$

$d$  kəmiyyətinin digər qiymətini  $\left(d = \frac{a\sqrt{K}}{\sqrt{K}-1}\right)$  nəzərə almırıq. Çünki, bu halda ya  $d > a$  , ya da  $d < 0$  olur ki, onların fiziki mənası yoxdur.

(7.83) tənliyindən məhsulun çıxımı  $\beta$  üçün alırıq

$$\beta = \frac{d}{a} = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} \quad (7.84)$$

Tənlikdən göründüyü kimi, tarazlıq sabitinin qiyməti böyük olduqca məhsulun çıxımı da böyük olur.  $K \rightarrow \infty$  olduqda  $\beta = 1$  olur. Yəni, reaksiya sonadək gedir.

İndi isə qəbul edək ki, (7.82) reaksiyasında ilkin anda yalnız başlanğıc maddələr verilmişdir, ancaq onların miqdarları fərqlidir.

$n_0(A) = a$ ;  $n_0(B) = b$ ;  $n_0(D) = n_0(R) = 0$ . Tarazlıq halında qarışıqda  $d$  mol D vardır. Onda, tarazlıq halında qarışıqda maddələrin mol miqdarı  $n(A) = a - d$ ;  $n(B) = b - d$ ;  $n(D) = n(R) = d$ ; qarışığın ümumi mol sayı  $a+b$  olacaq.

Qarışıqda maddələrin mol payları

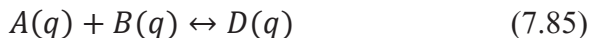
$$x_A = \frac{a-d}{a+b}; \quad x_B = \frac{b-d}{a+b}; \quad x_D = x_R = \frac{d}{a+b}$$

Bu qiymətləri tarazlıq sabitinin ifadəsində nəzərə alıb,  $d$ -ni hesablasaq, aşağıdakı ifadəni alarıq

$$d = \frac{K(a+b) - \sqrt{K^2(a-b)^2 + 4Kab}}{2(K-1)}$$

Əgər ilkin anda A və B maddələrinin mol miqdarları bərabər  $a = b$  olarsa,  $d$  kəmiyyəti üçün (7.83) ifadəsini alarıq.

*Qaz molekullarının sayının dəyişməsi ilə baş verən aşağıdakı sadə homogen reaksiyaya baxaq.*



Qəbul edək ki, ilkin anda  $n_0(A) = n_0(B) = a$ ;  $n_0(D) = 0$ . Tarazlıq halında  $n(D) = d$ . Onda tarazlıq halında  $n(A) = n(B) = a - d$  olduğundan tarazlıq halında reaksiya qarışığının ümumi mol sayı

$$n(A) + n(B) + n(D) = a - d + a - d + d = 2a - d$$

komponentlərin mol payı

$$x_A = \frac{a-d}{2a-d}; \quad x_B = \frac{a-d}{2a-d}; \quad x_D = \frac{d}{2a-d}$$

olacaq. Bunları tarazlıq sabitinin ifadəsində nəzərə alıb,  $d$ -ni hesablayaq

$$K = \frac{x_D}{x_A x_B} = \frac{\frac{d}{2a-d}}{\frac{a-d}{2a-d} \frac{a-d}{2a-d}} = \frac{d \cdot (2a-d)}{(a-d)^2}$$

$$(K+1)d^2 - 2(K+1)ad + Ka^2 = 0$$

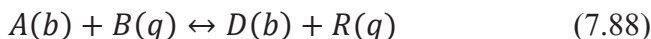
$$d^2 - 2ad + \frac{Ka^2}{K+1} = 0$$

$$d = \frac{2a - \sqrt{4a^2 - 4 \cdot \frac{Ka^2}{K+1}}}{2} = a \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{K+1}} \right) \quad (7.86)$$

Məhsulun çıxımı

$$\beta = \frac{d}{a} = 1 - \frac{1}{\sqrt{K+1}} \quad (7.87)$$

Yuxarıda biz homogen reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin qiymətlərinə əsasən reaksiyanın çıxımını hesabladıq. Heterogen reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin qiymətlərinə görə reaksiyanın çıxımının hesablanması homogen reaksiyalardakı hesablamalara oxşardır. Bu halda əgər kondensləşmiş faza fərdi maddədirsə, hesablamada yalnız məhlulda (qaz fazada) olan komponentlərin mol payı iştirak edir. Ona görə də *qaz fazada olan komponentlərin saylarının (7.82) və (7.85) reaksiyalarından fərqli olduğu heterogen reaksiyalara baxaq*. Əvvəlcə qaz molekullarının sayının dəyişmədiyi heterogen reaksiyaya baxaq.



Əgər ilkin anda sistemdə  $n_0(A) \geq a$ ;  $n_0(B) = a$ ;  $n_0(D) = n_0(R) = 0$ ; tarazlıq halında  $n(R) = d$  olarsa, onda tarazlıq halında qaz fazada mol sayı  $n(B) + n(R) = a - d + d = a$  olacaq. Qaz fazada B və R maddələrinin mol payı

$$x_B = \frac{a-d}{a}; \quad x_R = \frac{d}{a}$$

Tarazlıq sabitinin ifadəsində bu kəmiyyətləri nəzərə alıb, məhsul R maddəsinin tarazlıq mol miqdarını hesablayaq

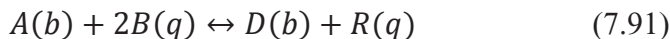
$$K = \frac{x_R}{x_B} = \frac{\frac{d}{a}}{\frac{a-d}{a}} = \frac{d}{a-d} \quad (7.89)$$

$$d = \frac{a}{K+1}$$

Bu tənlikdən məhsulun çıxımı üçün aşağıdakı ifadəni alırıq

$$\beta = \frac{d}{a} = \frac{1}{K+1} \quad (7.90)$$

İndi isə *heterogen reaksiyada qaz molekullarının sayının dəyişdiyi aşağıdakı reaksiyaya baxaq*



Qəbul edək ki, ilkin anda  $n_0(A) \geq \frac{a}{2}$ ;  $n_0(B) = a$ ;  $n_0(D) = n_0(R) = 0$ ; tarazlıq halında  $n(R) = d$ . Onda tarazlıq halında  $n(B) = a - 2d$  olduğundan qaz fazada ümumi mol sayı  $n(B) + n(R) = a - 2d + d = a - d$  olur. B və R maddələrinin mol payı

$$x_B = \frac{a-2d}{a-d}; \quad x_R = \frac{d}{a-d}$$

Tarazlıq sabiti

$$K = \frac{x_R}{x_B^2} = \frac{\frac{d}{a-d}}{\left(\frac{a-2d}{a-d}\right)^2} = \frac{d(a-d)}{(a-2d)^2}$$

Buradan  $d$  –ni hesablayaq

$$4Kd^2 + d^2 - 4Kad - ad + Ka^2 = 0$$

$$d^2 - ad + 4 \cdot \frac{K}{4K+1} \cdot a^2 = 0$$

$$d = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \cdot \frac{K}{4K+1} \cdot a^2}}{2} = \frac{a}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{4K+1}}\right) \quad (7.92)$$

Məhsulun çıxımı

$$\beta = \frac{d}{a} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{4K+1}}\right) \quad (7.93)$$

Biz müxtəlif homogen və heterogen reaksiyalarda tarazlıq sabitinin qiyməti məlum olduqda məhsulun çıxımının hesablanması üçün (7.84), (7.87), (7.90) və (7.93) tənliklərini aldıq. Yadda saxlamaq lazımdır ki, bu tənliklər üzrə məhsulun çıxımının hesablanması yalnız kimyəvi tənlikləri yuxarıda göstərilən stexiometrik tənliklərə uyğun olan reaksiyalar üçün doğrudur. Qeyd edək ki, (7.90) və (7.93) tənliklərini həmçinin  $B(q) \leftrightarrow R(q)$  və  $2B(q) \leftrightarrow R(q)$  stexiometrik tənlikli homogen reaksiyalara da tətbiq etmək olar.

\* *Tapşırıq.* Bu bölmədə məhsulların tarazlıq mol miqdarlarının hesablanmasında kvadrat tənliyin yalnız bir kökünün qiymətini götürdük. Bunun səbəbini (7.92) tənliyi misalında əsaslandırın.

\*(7.85) reaksiyasında komponentlərin ilkin miqdarlarının fərqli olduğu hala baxaq. Qəbul edək ki, ilkin anda  $n_0(A) = a$ ;  $n_0(B) = b$ ;  $n_0(D) = 0$ . Tarazlıq halında  $n(D) = d$ . Onda tarazlıq halında  $n(A) = a - d$ ;  $n(B) = b - d$  olduğundan tarazlıq halında reaksiya qarışığının ümumi mol sayı

$n(A) + n(B) + n(D) = a - d + b - d + d = a + b - d$   
komponentlərin mol payı

$$x_A = \frac{a-d}{a+b-d}; \quad x_B = \frac{b-d}{a+b-d}; \quad x_D = \frac{d}{a+b-d}$$

olur. Bunları tarazlıq sabitinin ifadəsində nəzərə alıb,  $d$ -ni hesablayaq

$$K = \frac{x_D}{x_A \cdot x_B} = \frac{\frac{d}{a+b-d}}{\frac{a-d}{a+b-d} \cdot \frac{b-d}{a+b-d}} = \frac{d \cdot (a+b-d)}{(a-d) \cdot (b-d)}$$

$$Kd^2 + d^2 - Kad - ad - Kbd - bd + Kab = 0$$

$$(K + 1)d^2 - (K + 1)ad - (K + 1)bd + Kab = 0$$

$$d^2 - (a + b)d + \frac{Kab}{K+1} = 0$$

$$d = \frac{a+b - \sqrt{(a+b)^2 - 4 \frac{Kab}{K+1}}}{2}$$

A və B maddələrinin ilkin mol miqdarları bərabər olduqda ( $a=b$ ) bu ifadədən məhsulun mol miqdarı üçün (7.87) tənliyi alınır

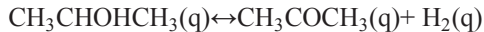
$$d = \frac{2a - \sqrt{4a^2 - 4 \frac{Ka^2}{K+1}}}{2}$$

$$d = a \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{K+1}} \right)$$

\* Reaksiyaya daxil olan maddələrin mol sayları cəmi sabit olduqda ( $\sum n_{i,0}(baş) = const$ ) reaksiyaya daxil olan maddələr stexiometrik mol miqdarında götürüldükdə məhsulun çıxımı maksimal olur. Bəzən reaksiyaya daxil olan maddələrdən biri digərləri ilə müqayisədə iqtisadi baxımdan daha qiymətli olur. Bu halda həmin maddənin məhsula çevrilmə dərəcəsinin yüksək olması üçün digər reagentlərin miqdarı artıq götürülür.

Qeyd edək ki, başlanğıc maddələrin ilkin mol sayları stexiometrik nisbətdə olduqda məhsulun çıxımı müxtəlif maddələrə görə eyni olur. Əgər başlanğıc maddələrin ilkin mol sayları stexiometrik nisbətdə olmazsa, onda məhsulun çıxımı müxtəlif başlanğıc maddələrə görə müxtəlif olur.

\* *Məsələ.* İzopropil spirtinin qaz fazada asetona dehidrogenləşməsi reaksiyasının



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

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

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

Tarazlıq qaz qarışığında maddələrin parsial təzyiqləri

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

Verilmiş reaksiyanın tarazlıq sabiti

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

Parsial təzyiqləri sonuncu tənlikdə yazsaq,  $K_p$  üçün alarıq:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P \quad \text{və ya} \quad \alpha^2 = \frac{K_p}{P + K_p} = \frac{6,92 \cdot 10^4}{9,7 \cdot 10^4 + 6,92 \cdot 10^4} = 0,416$$

Buradan  $\alpha = 0,645$

### III HİSSƏ. KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ

#### VIII FƏSİL. FORMAL KİNETİKA. SADƏ HOMOGEN DÖNMƏYƏN REAKSİYALAR

##### 8.1. Kimyəvi kinetikanın əsas anlayışları

Fiziki kimyanın kimyəvi reaksiyaların sürəti, baş vermə mexanizmi və onlara təsir edən amilləri öyrənən bölməsi *kimyəvi kinetika* adlanır. Praktikada tətbiq olunan kimyəvi reaksiyaları tədqiq etdikdə həm kimyəvi termodinamikanın, həm də kimyəvi kinetikanın metodları tətbiq olunur. Kimyəvi termodinamika reaksiyanın mümkün olub, olmadığını və tarazlıq halını (hansı həddə qədər getdiyini) müəyyən edir. Praktikada isə verilmiş reaksiyanı aparmaq üçün yalnız onun mümkün olmasını bilmək kifayət etmir. Həmçinin həmin reaksiyanın getmə sürəti də məlum olmalıdır. Kimyəvi kinetika reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirir ki, onlardan istifadə etməklə praktikada reaksiyanın optimal aparılma şəraitini müəyyən etmək olur.

Kimyəvi kinetikanın başlıca vəzifəsi reaksiya sürətinə müxtəlif amillərin (maddələrin təbiəti, qatılıq, temperatur, təzyiq, katalizator, fazalar arası səthin sahəsi və s.) təsirini araşdırmaqla reaksiyanın mexanizmini aydınlaşdırıb reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarını müəyyən etməkdir. Kimyəvi kinetika adətən iki hissəyə bölünür:

a) *Formal* (və ya fenomoloji) *kinetika* (bu bölmədə reaksiyanın mexanizmini nəzərə almadan onun sürətinin müxtəlif amillərdən asılılığı riyazi təsvir edir);

b) Kimyəvi qarşılıqlı təsirin mexanizmi haqqında təlim.

Kimyəvi kinetikanın əsas anlayışı **sürət anlayışı**dır. *Homogen reaksiyalar üçün kimyəvi reaksiyanın sürəti vahid zamanda, vahid həcmdə reaksiyaya daxil olan və ya alınan müəyyən növ maddənin mol və ya molekullar sayına deyilir:*

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (8.1)$$

Burada  $v$ -reaksiyanın verilmiş maddəyə (başlanğıc və ya məhsul) görə sürəti;  $V$ -reaksiya qabının həcmi;  $n$ -verilmiş maddənin mol sayı;  $t$ -zamandır. Bu tənlik həm sabit, həm də dəyişən həcmli proseslər üçün doğrudur.

Sabit həcmdə baş verən reaksiyalar üçün  $\frac{n}{V} = c$  (c-molyar qatılıqdır) olduğundan

$$v = \pm \frac{d(\frac{n}{V})}{dt} = \pm \frac{dc}{dt} \quad (8.2)$$

Həcm dəyişdikdə

$$v \neq \pm \frac{dc}{dt}$$

Çünki,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d(\frac{n}{V})}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad (8.3)$$

Sonuncu tənlikdə birinci ifadə reaksiya nəticəsində qatılığın dəyişməsinə, ikinci ifadə həcmnin dəyişməsi nəticəsində qatılığın dəyişməsinə göstərir.

Reaksiya sürəti müsbət kəmiyyətdir. Bildiyimiz kimi, reaksiya zamanı başlanğıc maddələrin mol miqdarı və ya qatılığı azalır və bu səbəbdən başlanğıc maddələr üçün  $dn$  və  $dc$  kəmiyyətləri mənfi olur. Ona görə də reaksiya sürətini başlanğıc maddələrə görə müəyyən etdikdə sürətin müsbət olması üçün (8.1) və (8.2) ifadələrində “-” işarəsi yazılır. Məhsullar üçün  $dn$  və  $dc$  müsbət olduğundan reaksiya sürətini məhsullara görə müəyyən etdikdə bu ifadələrdə “+” işarəsi yazılır.



(8.1) və (8.2) tənliklərindən sürətin vahidini müəyyən etmək olar:  $[v] = \frac{1}{m^3} \frac{mol}{san} \left( \frac{mol}{l \cdot san} \right)$ .

Reaksiya bir kimyəvi tənliklə ifadə olunduqda reaksiyanın ümumi sürətindən də istifadə olunur

$$v = \frac{v_i}{\nu_i} \quad (8.4)$$

Burada,  $v$  – reaksiyanın sürəti,  $v_i$  – reaksiyanın  $i$  maddəsinə görə sürəti,  $\nu_i$  –  $i$  maddəsinin kimyəvi tənlikdə stexiometrik əmsəlidir.

Qəbul edək ki,



reaksiyası baş verir, onda reaksiyanın sürəti

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{l} \frac{dC_L}{dt}$$

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_D}{d} = \frac{v_L}{l} \quad (8.6)$$

Bu halda bir maddəyə görə sürəti digər maddələrə görə sürətlərlə aşağıdakı kimi əlaqələndirərik

$$v_A = \frac{a}{b} v_B = \frac{a}{d} v_D = \frac{a}{l} v_L$$

Aydınır ki, reaksiyaya daxil olan maddə molekullarının toqquşma sayları çox olduqca reaksiya sürəti böyük olacaq. Toqquşmaların sayı qatılıqların müəyyən üstlərinin hasili ilə düz mütənasib olduğuna görə (8.5) reaksiyası üçün yaza bilərik

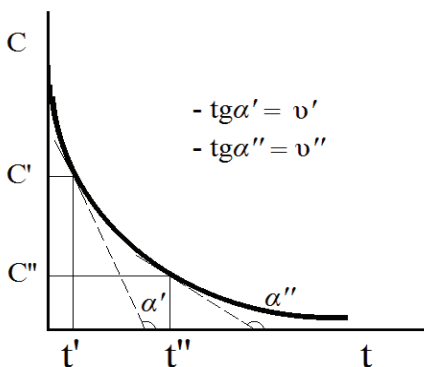
$$v = k C_A^m C_B^n \quad (8.7)$$

(8.7) tənliyi kimyəvi kinetikanın *əsas postulatının* riyazi ifadəsidir. Bu postulata görə: *kimyəvi reaksiyanın sürəti* (sabit həcmdə) *başlanğıc maddələrin qatılıqlarının müəyyən üstlərinin hasilləri ilə düz mütənasibdir*. Tənlikdəki *k sürət sabiti* adlanır. Onun qiyməti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti və

temperaturdan asılı olub, maddələrin qatılığından asılı deyil. Sadə reaksiyalar üçün (8.7) tənliyindəki qüvvətlər ( $m$  və  $n$ ) tənlikdə verilmiş maddənin stexiometrik əmsalına bərabər olur ( $m=a$ ,  $n=b$ ). Ümumi halda  $m \neq a$ ,  $n \neq b$  olur,  $m$  və  $n$  qiymətləri təcrübi tapılır.

Göründüyü kimi  $c_A=c_B=1$  olduqda  $v = k$  olar. Ona görə də müxtəlif reaksiyaların sürətləri  $k$ -nın qiymətinə görə müqayisə edilir. Əvvəllər bəzən  $k$ -ya *reaksiyanın xüsusi sürəti* də deyilirdi.

Reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqlarının zamandan asılılıq ayrılmasına *kinetik ayrılar* deyilir. Məs., başlanğıc  $i$  maddəsi üçün kinetik əyri şəkil 8.1-də göstərilmişdir.



Şəkil 8.1. Kinetik ayrılardan reaksiya sürətinin hesablanması

Şəkildən aydındır ki,  $t'$  anında başlanğıc maddənin qatılığı  $c'$ ,  $t''$  anında isə  $c''$  olur.  $t'$  və  $t''$  anlarında əyriyə toxunanlar çəksək, bu toxunanların absis oxundan meyl bucaqlarının tangensi

$$-\operatorname{tg} \alpha' = -\frac{dc'}{dt'} = v'; \quad -\operatorname{tg} \alpha'' = -\frac{dc''}{dt''} = v''$$

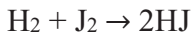
olduğundan onlar verilmiş  $t'$  və  $t''$  anlarında reaksiyanın sürətləridirlər. Ona görə də bu sürətlər (indiyə qədər baxdığımız) ani (həqiqi) sürətləridirlər. Göründüyü kimi,  $v' > v''$ . Bu, kimyəvi

kinetikanın əsas postulatını ifadə edən (8.7) tənliyindən də alınır. Reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları zaman keçdikcə azaldığından reaksiyanın sürəti də azalır.

Reaksiyanın *orta sürəti* müəyyən zaman ərzində maddə qatılığının dəyişməsinin həmin zaman müddətinə olan nisbəti ilə müəyyənləşir. Yuxarıdakı hal üçün  $t'' - t'$  müddətində orta sürət

$$\bar{v} = -\frac{C_i'' - C_i'}{t'' - t'} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{n_i'' - n_i'}{t'' - t'} \quad (8.8)$$

Kimyəvi reaksiya zamanı başlanğıc maddələrin məhsula çevrilməsi prosesində baş verən elementar mərhələlərin məcmusuna *reaksiyanın mexanizmi* deyilir. Bir neçə hissəcik (molekul, atom, ion) toqquşduqda rabitə enerjisi onların arasında paylanaraq aktiv kompleks əmələ gəlir, sonradan aktiv kompleks məhsullara parçalanır. Bu *elementar mərhələ* və ya *elementar akt* adlanır. Məs,



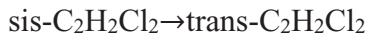
reaksiyasında elementar mərhələlərdən biri aşağıdakı kimidir:



*Monomolekulyar reaksiyalarda aktiv kompleks molekul daxili rabitələr arasında enerjinin yenidən paylanması nəticəsində əmələ gəlir.* Bir elementar mərhələdən ibarət reaksiyalar *sadə reaksiyalar* adlanırlar.

Kimyəvi kinetikada reaksiyalar *tərtibə* və *molekulyarlığa* görə təsnif olunurlar. Kimyəvi reaksiyanın tərtibi reaksiya sürətinin reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığından asılılığını xarakterizə edir. Tərtib kəsr ədəd də ola bilər. Fiziki mənası yoxdur. Kinetikanın əsas postulatının (8.7) tənliyində  $n$  reaksiyanın  $B$  maddəsinə,  $m$  isə  $A$  maddəsinə görə tərtibidir. Reaksiyanın ümumi tərtibi  $(m+n)$  olur. Reaksiyanın molekulyarlığı elementar mərhələdə iştirak edən hissəciklərin

sayına deyilir və sadə fiziki mənaya malikdir. Reaksiyalar *mono-, bi-, trimolekulyar* olurlar. Monomolekulyarlara



çevrilməsini, bimolekulyara  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$  reaksiyasını (son illər bu reaksiyanın daha mürəkkəb mexanizmlə getdiyi müəyyənləşib) misal göstərmək olar. Trimolekulyar reaksiyalar sayca çox azdır (3 hissəciyin eyni zamanda toqquşma ehtimalı çox kiçikdir). Bunlara misal olaraq  $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  reaksiyasını göstərmək olar.

Kimyəvi kinetikanın qanunları əsas postulatdan əlavə aşağıdakı prinsiplərə də əsaslanır:

1. **Kimyəvi reaksiyaların asılı olmaması** prinsipinə görə mürəkkəb kimyəvi prosesdə istənilən mərhələ digərlərindən asılı olmayaraq baş verir və hər bir mərhələyə əsas postulatı tətbiq etmək olar.

2. **Reaksiyanın limit mərhələsi** prinsipinə görə kimyəvi reaksiya ardıcıl mərhələlərdən ibarətdirsə, onda onun sürəti yavaş gedən mərhələnin sürəti ilə müəyyənləşir.

3. **Dəqiq tarazlıq** prinsipinə görə tarazlıq zamanı mürəkkəb prosesin hər bir mərhələsi tarazlıqda olur. Başqa sözlə hər bir mərhələ üçün düz və əks reaksiyaların sürətləri bərabər olur.

Kimyəvi kinetika baxımından dönənlik termodinamik dönənlikdən fərqlənir. Əgər reaksiyaya daxil olan başlanğıc maddəni sonda reaksiya qabında analitik müəyyən edə bilmiriksə, onda qəbul olunur ki, reaksiya axıra qədər gedir və kinetik dönməyəndir. Reaksiyanın kinetik dönməyənliliyi üçün aşağıdakı şərtlərdən heç olmasa biri ödənməlidir: **a)** reaksiyada qaz halında maddə alınmalıdır; **b)** reaksiyada az dissosiasiya edən

maddə və ya çöküntü alınmalıdır; c) reaksiyada çoxlu miqdarda istilik ayrılmalıdır.

\* Kinetik tənliklər reaksiya sürətinin başlanğıc maddələrin, reaksiya məhsullarının, katalizatorların və inhibitorların qatılığından asılılığını ifadə edirlər. Əksər reaksiyalarda sürət yalnız başlanğıc maddələrin qatılıqlarından asılı olur və kinetik tənliyin forması (8.7) tənliyi kimi olur. Ancaq kinetik tənlikdə başlanğıc maddələrin qatılıqlarından asılılıq daha mürəkkəb ola bilər və kinetik tənliyə məhsul, katalizator və inhibitorların qatılıqları da daxil ola bilər. Əgər reaksiya iki üsulla aparılırsa (məs., katalitik və qeyri-katalitik), kinetik tənlik bu yollara uyğun iki toplanana malik olmalıdır.

\* Bəzən mürəkkəb kimyəvi proseslərdə ümumi prosesin kinetik qanunauyğunluqları hər hansı bir mərhələnin kinetik qanunauyğunluqları ilə müəyyən olunur. Belə mərhələlərə *limitləyici* və ya *hüdüdləşdirici mərhələlər* deyilir. Paralel reaksiyalarda limitləyici mərhələ sürət sabiti digər mərhələlərin sürət sabitlərindən çox böyük olan mərhələ olur. Ardıcıl reaksiyalarda limitləyici mərhələ sürət sabiti digər mərhələlərin sürət sabitlərindən çox kiçik olan mərhələ olur. Əgər mürəkkəb reaksiyada mərhələlərin sürət sabitləri kəskin fərqlənmirsə, onda bu reaksiyada limitləyici mərhələ yoxdur.

\* Formal kinetikada həll olunan məsələlər iki yerə bölünür: düz və əks məsələlər. Düz məsələlərdə mürəkkəb reaksiyanın kinetik parametrlərinin (mərhələlərin sürət sabitlərinin) məlum qiymətlərinə görə kinetik əyrinin tənliyi müəyyənləşdirilir. Yəni, bütün reagentlərin qatılıqlarının reaksiya müddətindən asılılığı üçün ifadə tapılır. Əks məsələdə təcrübi kinetik əyriyə əsaslanaraq reaksiya mərhələlərinin kinetik parametrlərini (reaksiyanın mexanizmini, mərhələnin tərtibini, sürət sabitinin qiymətini) tapırlar.

## 8.2. Birtərtibli dönməyən reaksiyalar

Bu və növbəti bölmələrdə (8.2-8.6) sabit həcmdə baş verən sadə dönməyən homogen reaksiyaların kinetikasına baxacağıq.

Birtərtibli dönməyən reaksiyalara aşağıdakıları misal göstərmək olar:



Bu reaksiyaları ümumi halda belə göstərmək olar:  $\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$

$k$ -sürət sabitidir. Qəbul edək ki, reaksiya baş verən qabın həcmi sabit olub  $V$ -dir, reaksiya sabit temperaturda baş verir. Başlanğıc  $t=0$  anında  $A$  maddəsinin miqdarı  $a$ ,  $B$ -nin miqdarı  $0$ -dir.  $t$  anında  $x$  mol  $A$  maddəsi reaksiyaya daxil olur. Onda  $A$  maddəsinin miqdarı  $a-x$ ,  $B$  maddəsinin miqdarı  $x$  olur

	$A$	$\rightarrow$	$B$
$t=0$ anında	$a$		$0$
$t$ anında	$a-x$		$x$

Bu an üçün reaksiyanın sürəti aşağıdakı kimi olur

$$v = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt}$$

Digər tərəfdən birtərtibli reaksiyalar üçün  $v = kc$  və  $c = \frac{a-x}{V}$  olduğundan

$$-\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{V}$$

olur. Onda

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

Dəyişənləri qruplaşdırıb, alınan tənliyi inteqrallayaq

$$\frac{dx}{a-x} = k \cdot dt$$

$$-\ln(a-x) = kt + const$$

Burada  $const$ -inteqrallama sabitidir. Onun qiyməti reaksiyanın sərhəd şərtindən tapılır. Sərhəd şərtinə görə ilkin anda ( $t=0$ )  $A$  maddəsinin miqdarı  $a$  idi. Yəni,  $t=0$  anında  $x=0$ . Onda  $const = -\ln a$  olur. Bunu nəzərə alsaq

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

və ya

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad (8.9)$$

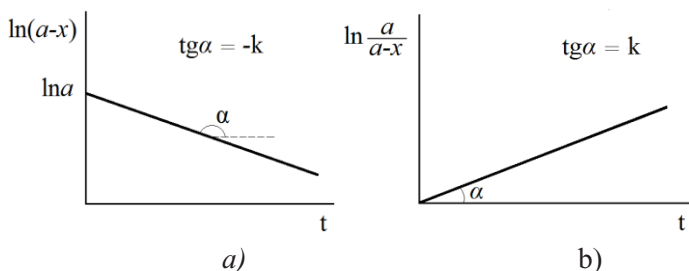
$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (8.10)$$

Yazdığımız tənlikləri qatılıqla ifadə edək. İlkin anda A maddəsinin qatılığı  $c^0$ ,  $t$  anında  $c$  olarsa, onda (8.9) və (8.10) ifadələrini aşağıdakı kimi yazıb bilərik.

$$\ln c = \ln c^0 - kt \quad (8.9')$$

$$\ln \frac{c^0}{c} = kt \quad (8.10')$$

(8.9) və (8.10) ifadələrindən görünür ki,  $\ln(a-x)$  və  $\ln \frac{a}{a-x}$  kəmiyyətləri zamandan xətti asılıdır. Asılılıqların qrafiki şəkil 8.2-də olduğu kimi olur. Şəkil 8.2 a-də meyl bucağının tangensi  $\operatorname{tg} \alpha = -k$ , düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\ln a$  olur. Şəkil 8.2 b-də meyl bucağının tangensi  $\operatorname{tg} \alpha = k$  olur.



**Şəkil 8.2.** Bir tərtibli dönməyən reaksiyalarda a)  $\ln(a-x)$ -in zamandan asılılığı; b)  $\ln \frac{a}{a-x}$  -in zamandan asılılığı.

(8.10) və (8.10') tənliklərindən bir tərtibli reaksiyalar üçün sürət sabitinin vahidini müəyyən edə bilərik:  $[k] = \frac{1}{[t]} = \text{san}^{-1}$ . Göründüyü kimi, bir tərtibli reaksiyalarda sürət sabitinin vahidi qatılığın ifadə üsulundan asılı deyil.

İndi isə bir tərtibli reaksiyalarda başlanğıc maddənin reaksiyaya girən miqdarını hesablayaq. (8.10) tənliyindən alırıq

$$\frac{a}{a-x} = e^{kt}$$

Buradan reaksiyaya daxil olan maddənin verilmiş  $t$  anında mol miqdarı üçün

$$a - x = a \cdot e^{-kt} \quad (8.11)$$

maddənin reaksiyaya daxil olan mol miqdarı üçün

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (8.12)$$

ifadələrini alırıq. Sonuncu ifadədən göründüyü kimi,  $t = \infty$  olduqda  $x = a$  olur. Yəni, başlanğıc maddənin hamısı reaksiyaya daxil olur.

(8.12) ifadəsindən reaksiyaya daxil olan maddənin çevrilmə dərəcəsini hesablaya bilərik. **Çevrilmə dərəcəsi** maddənin reaksiyaya daxil olan miqdarının başlanğıc miqdarına olan nisbətidir. Onda

$$\alpha = \frac{x}{a} = 1 - e^{-kt} \quad (8.13)$$

Aydındır ki,  $t = \infty$  olduqda  $\alpha = 1$  olur.

Reaksiyaya daxil olan maddənin başlanğıc miqdarının yarısının reaksiyaya daxil olduğu zamana **yarımparçalanma müddəti** (və ya dövrü) deyilir və  $\tau_{\frac{1}{2}}$  işarə olunur.

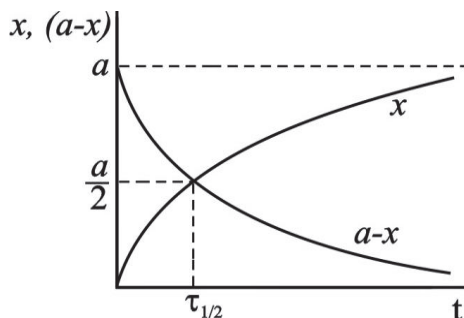
Yarımparçalanma müddətində başlanğıc maddə miqdarının yarısı reaksiyaya girdiyindən  $x = \frac{a}{2}$  olur və (8.10) tənliyindən bir tərtibli reaksiyalar üçün alırıq

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} \quad (8.14)$$

Göründüyü kimi, bir tərtibli reaksiyalarda yarım parçalanma müddəti maddələrin ilkin miqdarından və ya qatılığından asılı olmur.

(8.11) və (8.12) tənliklərinə görə  $a - x$  və  $x$ -in zamandan asılılıq qrafikləri şəkil 8.3-dəki kimi olur.





Şəkil 8.3. Bir tərtibli dönməyən reaksiyalarda  $(a-x)$  və  $x$ -in zamandan asılılığı

Əyrilərin kəsişmə nöqtəsində  $a - x = x$  və  $x = \frac{a}{2}$  olur. Başqa sözlə, bu əyrilər yarımparçalanma müddətində kəsişirlər. Ona görə də  $\tau_{\frac{1}{2}}$  qiymətini (8.11) və (8.12) tənliklərindən də hesablamaq olar.

$$\begin{aligned} a \cdot e^{-k\tau_{1/2}} &= a(1 - e^{-k\tau_{1/2}}) \\ 2e^{-k\tau_{1/2}} &= 1 \\ e^{k\tau_{1/2}} &= 2 \end{aligned}$$

Bu tənliyi loqorifimləsək, (8.14) tənliyini alarıq

$$k\tau_{\frac{1}{2}} = \ln 2 \quad \text{və} \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Kimyəvi kinetikada *molekulların orta yaşama müddəti*  $\bar{\tau}$  anlayışından istifadə edilir. Birtərtibli reaksiyalar üçün  $\bar{\tau} = \frac{1}{k}$ . Bu tənlikdən birtərtibli reaksiyalarda sürət sabitinin fiziki mənasını alırıq: *birtərtibli reaksiyalarda sürət sabitinin tərs qiyməti reaksiyaya girən maddə molekullarının orta yaşama müddətinə bərabərdir*. Qeyd edək ki, birtərtibli reaksiya üçün  $\bar{\tau} > \tau_{\frac{1}{2}}$ .

\*Bir çox hallarda maddənin yarısının deyil,  $\frac{1}{4}$  və ya  $\frac{3}{4}$  hissəsinin reaksiyaya daxil olduğu müddəti ( $\tau_{\frac{1}{4}}, \tau_{\frac{3}{4}}$ ) tapmaq tələb olunur. (8.10) tənliyindən tapırıq

$$\tau_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-\frac{a}{4}} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3} = \frac{0,287}{k}$$

$$\tau_{\frac{3}{4}} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-\frac{3a}{4}} = \frac{1}{k} \ln 4 = \frac{1,386}{k}$$

\* *Məsəl.* 60°C temperaturda 10 dəqiqə ərzində 75,2% benzoil peroksid detal efirinə çevrilir. Reaksiyanın bir tərtibli olduğunu bilərək sürət sabitini hesablayın.

*Həlli:* Bir tərtibli reaksiyalar üçün

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{10} \ln \frac{C_0}{C_0(1-0,752)} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0,248} = 0,139 \text{ dəq}^{-1}$$

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

*Həlli:* Parçalanma bir tərtibli olduğundan

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m} \quad \text{və} \quad t_1 = \frac{1}{k} \ln 2$$

Bu tənliklərdən

$$\frac{t}{t_1} = \frac{\ln \frac{m_0}{m}}{\ln 2}$$

Buradan

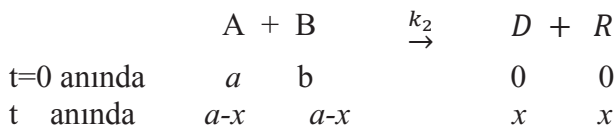
$$t = \frac{\ln \frac{1}{0,1}}{\ln 2} \cdot 1620 = \frac{2,303}{0,6931} \cdot 1620 = 5383 \text{ il}$$

### 8.3. İkitərtibli dönməyən reaksiyaların kinetikasi

İki tərtibli dönməyən reaksiyalara misal olaraq qaz və maye fazada baş verən çoxlu homogen reaksiyaları göstərmək olar. Məs., hidrogen yodidin parçalanması və bəsit maddələrdən sintezi, mürəkkəb efirin qələvi ilə sabunlaşması, tsiklopentadienin dimerləşməsi və s.

İkitərtibli reaksiyalara baxdıqda qəbul edək ki, reaksiya hər iki reagentə görə bir tərtibli dir. Bu reaksiyaları ümumi halda  $A+B \rightarrow D + R$  kimi göstərmək olar. Fərz edək ki, ilkin anda A və B maddələrinin mol miqdarları uyğun olaraq  $a$  və  $b$ -dir.  $t$  müddətində  $x$  mol A və  $x$  mol B reaksiyaya daxil olmuşlar, onda  $t$

anında onların miqdarları  $a-x$  və  $b-x$ , məhsul D və R-in miqdarı  $x$  olacaqdır.



Bu reaksiyanın sürətini tənlikdəki istənilən maddəyə görə müəyyən edə bilərik. Məs., A maddəsinə görə reaksiyanın sürəti

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B \quad (8.15)$$

Reaksiya qabının həcmi V olarsa, onda t anında

$$c_A = \frac{a-x}{V}; \quad c_B = \frac{b-x}{V} \quad \text{və} \quad c_D = c_R = \frac{x}{V}$$

Bu tənlikləri (8.15)-də nəzərə alsaq

$$-\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_2 \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}$$

və ya

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{V} (a-x)(b-x) \quad (8.16)$$

(8.15) və (8.16) tənlikləri iki tərtibli reaksiyanın sürət sabiti üçün vahidi müəyyən etməyə imkan verir. Məs., (8.15) tənliyinə

görə  $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{san}} = [k_2] \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ . Buradan  $[k_2] = \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{san}}$

(8.16) ifadəsində dəyişənləri qruplaşdıraraq və  $\frac{k_2}{V} = k$  işarə edək. Onda

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad (8.17)$$

Bu tənliyin inteqrallanması  $a$  və  $b$ -nin qiymətlərindən asılı olaraq iki cür aparılır. Ona görə də iki hala baxaq:

a) A və B reagentlərinin ilkin miqdarları (qatılıqları) bərabərdir, yəni,  $a=b$ .

Onda (8.17) tənliyindən alırıq

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

Bu tənliyi inteqrallayaq

$$\frac{1}{a-x} = kt + const$$

$t=0$  olduqda  $x=0$  olduğundan, sonuncu tənlikdən  $const = \frac{1}{a}$  tapırıq. Onda

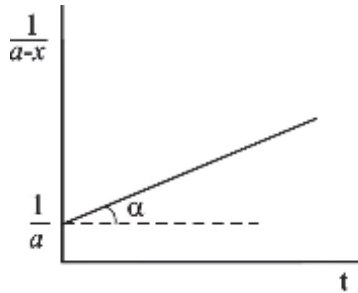
$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt \quad (8.18)$$

İfadədən görünür ki,  $\frac{1}{a-x}$  kəmiyyəti zamanın xətti funksiyasıdır. Asılılığın qrafiki şəkil 8.4-də verilmişdir. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\frac{1}{a}$ -ya, meyl bucağının tangensi sürət sabiti  $k$ -ya bərabərdir.

Sonuncu tənliyi

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad \text{və ya} \quad \frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (8.19)$$

kimi yaza bilərik.



**Şəkil 8.4.** İkitərtibli dönməyən reaksiyalarda  $\frac{1}{a-x} = f(t)$  asılılığı

(8.19) tənliyində çevrilmələr aparmaqla başlanğıc maddələrin çevrilmə dərəcələri üçün tənliklər ala bilərik. Qeyd edək ki,  $A$  və

B maddələrinin ilkin miqdarları eyni olduğundan bu halda A və B maddələri üçün çevrilmə dərəcələrinin qiymətləri eyni olacaq

$$x = (a^2 - ax)kt; \quad x + axkt = a^2kt; \quad x(1 + akt) = a \cdot akt$$

$$\alpha = \frac{x}{a} = \frac{akt}{1+akt} \quad (8.20)$$

Göründüyü kimi,  $t \rightarrow \infty$  olduqda  $\alpha = 1$  olur.

İki tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddətinin ifadəsini müəyyənləşdirək. bildiyimiz kimi,  $t = \tau_{\frac{1}{2}}$  olduqda  $x = \frac{a}{2}$  olur. Bunları (8.19)-da nəzərə alaraq

$$\frac{\frac{a}{2}}{a(a - \frac{a}{2})} = k\tau_{\frac{1}{2}}$$

Buradan

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka} \quad (8.21)$$

Göründüyü kimi, iki tərtibli reaksiyada yarımparçalanma müddəti maddələrin ilkin qatılıqları ilə tərs mütanasibdir.

b) Reagentlərin ilkin miqdarlarının (qatılıqlarının) fərqli olduğu ( $a \neq b$ ) hala baxaq. Bu halda (8.17) tənliyinin sol tərəfini  $\frac{1}{a-b} \left[ \frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right]$  həddinə bərabər götürə bilərik (bu o halda doğrudur ki,  $a \neq b$  olsun). Bunu (8.17)-də nəzərə alsaq

$$\frac{1}{a-b} \left[ \frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right] = kdt$$

Sonuncu tənliyi inteqrallasaq, alırıq

$$\frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)] = kt + const \quad (8.22)$$

Bu tənlikdə inteqral sabitinin qiymətini tapmaq üçün ilkin sərhəd şərtinə baxaq. Yəni,  $t=0$  anında  $x=0$ . Bu ifadələri (8.22) tənliyində yazsaq,  $const = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$  alınar.

Sonuncu ifadəni (8.22)-də nəzərə alaraq

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} + kt \quad (8.23)$$

$$\ln \frac{a-x}{b-x} = \ln \frac{a}{b} + (a-b)kt \quad (8.23')$$

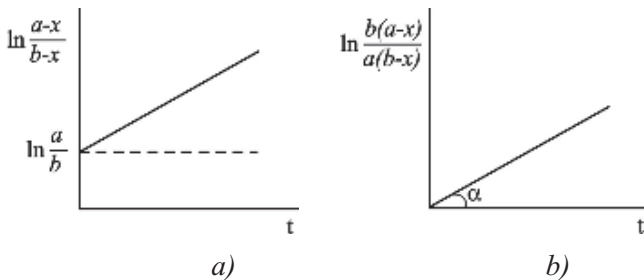
(8.23') tənliyindən görüldüyü kimi,  $\ln \frac{a-x}{b-x}$  kəmiyyəti zamanın xətti funksiyasıdır. Asılılığın qrafiki şəkil 8.5 a-da verilmişdir. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\ln \frac{a}{b}$ , düz xəttin meyl bucağının tangensi  $tg\alpha=(a-b)k$  olur.

(8.23) tənliyini aşağıdakı kimi də yazıla bilər

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (a-b)kt \quad (8.24)$$

Bu halda  $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  kəmiyyəti zamanla düz mütənasib olur.

Asılılığın qrafikində (şəkil 8.5 b) düz xətt koordinat başlanğıcından keçir. Düz xəttin absis oxundan meyl bucağının tangensi yenə də  $tg\alpha=(a-b)k$  olur



**Şəkil 8.5.** İkitərtibli reaksiyalarda a)  $\ln \frac{a-x}{b-x} = f(t)$ ; b)  $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$  asılılıqları

\* (8.24) tənliyini araşdıraraq. Bu tənlikdən alırıq

$$\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = e^{(a-b)kt}$$

Tənlikdə çevrilmələr aparaq

$$\begin{aligned} a-x &= \frac{a(b-x)}{b} \cdot e^{(a-b)kt} \\ a-x &= a \cdot e^{(a-b)kt} - \frac{a}{b} x e^{(a-b)kt} \\ x - \frac{a}{b} x e^{(a-b)kt} &= a - a \cdot e^{(a-b)kt} \\ x \left(1 - \frac{a}{b} e^{(a-b)kt}\right) &= a(1 - e^{(a-b)kt}) \end{aligned}$$

Sonuncu ifadədən A maddəsinin çevrilmə dərəcəsinə hesablamaq olar (bu halda  $a < b$ ). Yəni,

$$\alpha = \frac{x}{a} = \frac{1 - e^{(a-b)kt}}{1 - \frac{a}{b} e^{(a-b)kt}} \quad (8.25)$$

(8.25) ifadəsindən göründüyü kimi  $t \rightarrow \infty$  olanda  $\alpha = 1$  olur.

Əgər  $b \gg a$  olarsa (bu halda  $b \approx b-x$ ;  $a-b \approx -b$  olur), onda (8.24) tənliyindən

$$\ln \frac{a-x}{a} = -bkt \quad \text{və} \quad \ln \frac{a}{a-x} = bkt = k't \quad \text{alınır.}$$

Yəni, reaksiya bir tərtibli reaksiyaların kinetik tənliyinə tabe olur. Analoji olaraq göstərmək olar ki,  $a \gg b$  olduqda da kinetik tənlik birtərtibli olur.

\* *Məsələ.*  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  reaksiyasının sürət sabiti 5,4 l/(dəq·mol)-dur.

a) qələvi və efirin başlanğıc qatılıqları 0,02 mol/l;

b) qələvinin ilkin qatılığı 0,02 mol/l, efirin ilkin qatılığı 0,01 mol/l olduqda 10 dəq ərzində efirin çevrilmə (reaksiyaya girmə) faizini hesablayın.

*Həlli:* a) İlkin qatılıqlar eyni olduqda (8.18) tənliyinin qatılıqla ifadə olunmuş forması olan

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

tənliyindən istifadə olunur. Burada  $c_0$  – maddələrin ilkin qatılığı;  $c$  – maddələrin verilmiş  $t$  anında qatılığıdır. Buradan

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} &= \frac{1}{c_0} + kt = \frac{1}{0,02} + 5,4 \cdot 10 = 104 \frac{l}{\text{mol}} \\ c &= 0,0096 \frac{\text{mol}}{l} \end{aligned}$$

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

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

çevrilməyə uğrayır.

b) İlk qatılıqlar fərqli olduğundan (8.24) tənliyinin qatılıqla ifadə olunmuş forması olan

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

tənliyindən istifadə edirik.

Buradan

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

Onda

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

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

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

$c_1 = c_{01} - x$ ;  $c_2 = c_{02} - x$ ; olar.

Buradan

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

Deməli, efrin çevrilmə dərəcəsi

$$\frac{0,006}{0,01} \cdot 100\% = 60\%$$

olur.

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

*Həlli:* Başlanğıc qatılıqlar eyni olduğundan  $kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$  tənliyindən istifadə edirik.

Çevrilmə 25% olduqda

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

Çevrilmə 50% olduqda

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

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



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

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

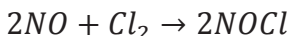
Bu tənliklərdən alırıq  $\frac{10}{x} = \frac{1}{3}$   
 $x = 30$  dəq

### 8.4. Üç tərtibli dönməyən reaksiyaların kinetikasi

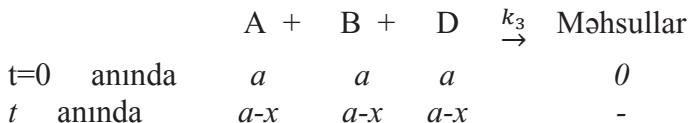
Üç tərtibli reaksiyalar aşağıdakı sxemlər üzrə baş verirlər:

1.  $3A \rightarrow$  məhsullar;
2.  $2A + B \rightarrow$  məhsullar;
3.  $A + B + D \rightarrow$  məhsullar.

Üçtərtibli reaksiyalara azot monooksidin halogenlərlə, hidrogenlə, oksigenlə reaksiyaları aiddir. Məs.,



Reaksiya bir reagentə görə üç tərtibli olduqda və ya reagentlər stexiometrik mol miqdarda götürüldükdə bu reaksiyaların kinetik tənliklərini asanlıqla integrallamaq olur. Qəbul edək ki, reaksiya üçüncü sxem üzrə baş verir, reagentlərin ilkin mol miqdarları bərabərdir ( $a=b=d$ ). Başlanğıc halda ( $t=0$ ) reaksiya məhsullarının miqdarı 0 olur. Əgər  $t$  anına qədər  $x$  mol A maddəsi reaksiyaya daxil olubsa, onda başlanğıc maddələrin hər birinin miqdarı  $a-x$  olur. Bunları ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərə bilərik.



Reaksiya qarışıqının həcmi  $V$  (sabitdir) olarsa,  $t$  anında A, B, D maddələrinin qatılıqları

$$c_A = c_B = c_D = \frac{a-x}{V} \quad (8.26)$$

olar. Müxtəlif reagentlərə görə reaksiyanın sürəti bərabər olduğundan kimyəvi kinetikanın əsas postulatına görə

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A c_B c_D \quad (8.27)$$

(8.26) tənliyini nəzərə alaq. Onda

$$-\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_3 \frac{(a-x)^3}{V^3} \quad (8.28)$$

(8.27) və (8.28) tənliklərindən sürət sabitinin vahidini müəyyən edə bilərik.

$$\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{san}} = [k_3] \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3} \quad \text{və buradan} \quad [k_3] = \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{san}}$$

(8.28) tənliyində  $\frac{k_3}{V^2} = k$  işarə edək. Onda

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

Dəyişənləri qruplaşdıraraq və alınan tənliyi inteqrallayaq

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k dt$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \text{const}$$

$t=0$  olanda  $x=0$  olduğundan  $\text{const} = \frac{1}{2a^2}$

Bunu sonuncu tənlikdə nəzərə alaq

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = \frac{1}{2a^2} + kt$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{a^2} + 2kt \quad (8.29)$$

(8.29) tənliyindən görünür ki,  $\frac{1}{(a-x)^2}$  kəmiyyəti zamanın xətti funksiyasıdır. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\frac{1}{a^2}$ , düz xəttin absis oxu ilə meyl bucağının tangens  $tga = 2k$ .

(8.29) tənliyindən yarımparçalanma müddəti üçün ifadə ala bilərik:

$$t = \tau_{\frac{1}{2}} \quad \text{olduqda} \quad x = \frac{a}{2} \quad \text{olduğundan}$$

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{2(a-\frac{a}{2})^2} - \frac{1}{2a^2} \right] = \frac{1}{k} \left[ \frac{2}{a^2} - \frac{1}{2a^2} \right] = \frac{3}{2ka^2} \quad (8.30)$$

Göründüyü kimi, üç tərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti maddənin başlanğıc miqdarının kvadratı ilə tərs mütənasibdir.

\*Tapşırıq:  $\frac{1}{(a-x)^2} = f(t)$  asılılığının qrafikini qurun.

### 8.5. Dönməyən sıfır tərtibli reaksiyalar

Əgər reaksiyanın sürəti reagentlərin qatılığından asılı olmazsa və ya reaksiya zamanı reaksiya sürəti dəyişməz qalarsa, belə reaksiyalar **sıfır tərtibli reaksiyalar** adlanırlar.

Qəbul edək ki, başlanğıc maddənin miqdarı ilkin  $t=0$  anında  $a$ ,  $t$  anında  $(a-x)$ -dir (reaksiya qabının həcmi  $V$ -dir).  $t$  anı üçün sıfırtərtibli reaksiyaların sürət tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$v = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_0 \cdot \left( \frac{a-x}{V} \right)^0 = k_0 \quad (8.31)$$

Bu tənlikdən sıfır tərtibli reaksiyaların sürət sabitinin ölçü vahidini alırıq  $[k_0] = \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{san}}$ . (8.31) tənliyindən alırıq

$$\frac{dx}{dt} = k_0 V$$

$k_0 V = k$  əvəzləməsi aparıb, tənliyi inteqrallayaq. Onda alırıq

$$x = kt + \text{const}$$

$t=0$  olduqda  $x=0$  olduğundan  $\text{const}=0$  olur. Onda

$$x = kt \quad (8.32)$$

(8.32) tənliyini belə də yazmaq olar

$$a - x = a - kt \quad (8.33)$$

və ya

$$c = c_0 - kt \quad (8.33')$$

(8.32) tənliyindən görünür ki, başlanğıc maddənin sərf olunan miqdarı zamanla düz mütənasibdir. Bu tənliyə görə  $x=f(t)$  asılılığının qrafiki koordinat başlanğıcından keçən düz xətt verir. Düz xəttin absis oxundan meyl bucağının tangensi  $k$  –ya bərabərdir.

(8.33) və (8.33') tənliklərinə görə  $a-x=f(t)$  və  $c=f(t)$  asılılıqlarının qrafiki xəttidir (şəkil 8.6 a). Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $a$  –ya  $(c_0-a)$ , düz xəttin absis oxundan meyl bucağının tangensi  $-k$  –ya bərabərdir.

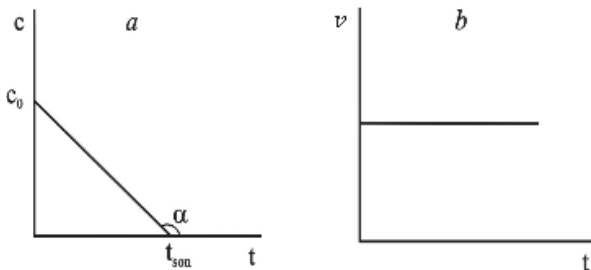
(8.32) tənliyindən sıfır tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddətini hesablaya bilərik.

$$t = \tau_{\frac{1}{2}} \quad \text{olduqda} \quad x = \frac{a}{2} \quad \text{olduğundan}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k} \quad (8.34)$$

Göründüyü kimi, digər tərtibli reaksiyalardan fərqli olaraq sıfır tərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti başlanğıc maddənin ilkin miqdarı ilə düz mütənasibdir.

(8.31) tənliyindən görünür ki,  $v=f(t)$  asılılığı absis oxuna paralel düz xəttidir. Yəni, bu reaksiyalarda sürətin zamandan asılılıq qrafiki şəkil 8.6 b-dəki kimidir.



Şəkil 8.6. Sıfır tərtibli reaksiyalarda a) qatılığın; b) sürətin zamandan asılılığı.

Sıfırtərtibli reaksiyalara fotokimyəvi və katalitik proseslərdə rast gəlinir. Bir çox hallarda reaksiya katalizatora görə bir tərtibli, reagentə görə sıfır tərtibli olur. Günəş işığının təsiri ilə gedən  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  reaksiyası sıfır tərtibliyədir. Hidrogen xloridin əmələgəlmə sürəti hər iki reagentin və məhsulun qatılığının dəyişməsindən asılı olmayıb, yalnız günəş şüalarının intensivliyindən asılı olur.

Qeyd edək ki, sıfır tərtibli reaksiyalar üçün reagent molekullarının orta yaşama müddəti  $\bar{\tau} = \frac{a}{2k}$ . Bu tənliyi (8.34) ilə müqayisə etsək görürük ki, digər tərtibli reaksiyalardan fərqli olaraq sıfır tərtibli reaksiyalarda reagent molekullarının orta yaşama müddəti yarımparçalanma müddətinə bərabərdir.

### 8.6. n tərtibli dönməyən reaksiyalar

Bir çox hallarda reaksiyanın tərtibi kəsr ədəd olur. Belə reaksiyaların kinetik tənliklərini 1, 2, 3 tərtibli reaksiyaların (tam ədəd tərtibli reaksiyaların) kinetik tənlikləri ilə müəyyən etmək olmur. Ona görə də n tərtibli reaksiyaların kinetikasını öyrənmək lazım gəlir.

Qəbul edək ki, reaksiya



tənliyi üzrə baş verir.

$t=0$  anında reaksiya qabında maddələrin hər birinin miqdarı  $a$  mol olur.  $t$  anında hər bir maddədən  $x$  mol reaksiyaya daxil olur. Ona görə də hər bir başlanğıc maddənin mol miqdarı  $a-x$  olur.

Bildiyimiz kimi

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_n \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot \dots \cdot c_n$$

Burada  $c_1, c_2$  və s.  $A_1, A_2$  və s. maddələrinin qatılıqlarıdır. Verilmiş halda

$$c_1 = c_2 = \dots = c_n = \frac{a-x}{V}$$

Ona görə də

$$-\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{1}{V^n} k_n (a-x)^n \quad (8.35)$$

$\frac{k_n}{V^{n-1}} = k$  işarə etsək, onda

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

ifadəsini alırıq. Dəyişənləri qruplaşdırıb tənliyi inteqrallayaq

$$\int \frac{dx}{d(a-x)^n} = \int k dt$$

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + const \quad (8.36)$$

(8.36) tənliyində sabitin qiymətini müəyyən etmək üçün nəzərə almaq lazımdır ki,  $t=0$  olanda  $x=0$  olur. Onda alırıq

$$const = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

Bu ifadəni (8.36) tənliyində nəzərə alsaq

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = \frac{1}{a^{n-1}} + (n-1)kt$$

alırıq. Buradan

$$kt = \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{(n-1)(a-x)^{n-1}a^{n-1}} \quad (8.37)$$

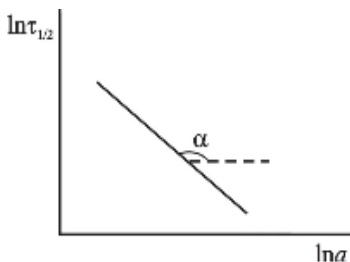
Sonuncu ifadədən yarımparçalanma müddətinin qiyməti hesablanı bilər. Bunun üçün  $t = \tau_{\frac{1}{2}}$  olduqda  $x = \frac{a}{2}$  olduğunu nəzərə alaq. Onda

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \quad (8.38)$$

Tənlikdən görüldüyü kimi  $n$  tərtibli reaksiyada yarımparçalanma müddəti maddənin ilkin miqdarının  $n-1$  üstü ilə tərs mütənasibdir. Sonuncu ifadəni loqorifimləyək

$$\ln \tau_{\frac{1}{2}} = \ln \left[ \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \ln a \quad (8.39)$$

Verilmiş reaksiya üçün  $\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}$  kəmiyyəti sabitdir. Ona görə də, verilmiş reaksiya üçün  $\ln \tau_{\frac{1}{2}} = f(\ln a)$  asılılığının qrafikini qurmaq olar. (8.39) tənliyindən görüldüyü kimi, bu asılılıq xətti olub şəkil 8.7-dəki kimidir. Xəttin meyl bucağının tangensi  $-(n-1)$ -ə bərabərdir. Buradan  $n$ -in qiyməti tapıla bilər. Eyni zamanda (8.39) ifadəsindən görüldüyü kimi, düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\ln \left[ \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} \right] - a$  bərabərdir. Tapılan  $n$ -in qiymətini nəzərə almaqla buradan reaksiyanın sürət sabiti  $k$ -ni hesablaya bilərik.



Şəkil 8.7.  $n$  tərtibli reaksiyalar üçün  $\ln \tau_{\frac{1}{2}} = f(\ln a)$  asılılığı

$n$  tərtibli reaksiyalarda sürət sabitinin vahidini (8.35) tənliyindən müəyyən edə bilərik

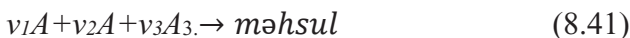
$$\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{san}} = [k_n] \cdot \frac{\text{mol}^n}{\text{l}^n} \quad \text{və} \quad [k_n] = \frac{\text{l}^{n-1}}{\text{mol}^{n-1} \text{ san}} \quad (8.40)$$

Qeyd edək ki, (8.37), (8.38) və (8.40) tənliklərində  $n$ -nin yerinə 0, 1, 2 və 3 yazmaqla sıfır, bir, iki və üç tərtibli reaksiyalar üçün kinetik tənliklərin və yarımparçalanma müddətinin

ifadələrini və sürət sabitlərinin ölçü vahidlərini müəyyən etmək olar.

### 8.7. Reaksiya tərtibinin təyini üsulları

Reaksiyaların mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsində reaksiya tərtibi mühüm rol oynayır. Ona görə də müxtəlif reaksiyalar üçün reaksiyaların tərtibini müəyyən etmək lazım gəlir.



reaksiyasına baxaq. Bu reaksiyanın kinetik tənliyi ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}c_3^{n_3} \quad (8.42)$$

Burada  $n_1, n_2, n_3$  kəmiyyətləri  $A_1, A_2, A_3$  maddələrinə görə reaksiya tərtibləridirlər.

Reaksiya tərtibini müəyyənləşdirdikdə münasibdir ki, əvvəlcə reaksiyanın maddələrə görə tərtibləri tapılsın, sonra reaksiyanın ümumi tərtibi hesabılsın. Maddələrə görə tərtibin təyin edilməsində **qatılıqların izolə olunması üsulundan** geniş istifadə olunur. Bu halda maddələrdən birindən başqa (məs.,  $A_1$ -dən başqa) digər maddələrin miqdarları elə böyük götürülür ki, reaksiya nəticəsində onların qatılıqları praktiki dəyişməsinlər. Ona görə də  $A_1$ -dən başqa digər maddələrin qatılıqları qiymətlərini reaksiya müddətində sabit qəbul etmək olar. Onda

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1}c_{2,0}^{n_2}c_{3,0}^{n_3} = k_1c_1^{n_1} \quad (8.43)$$

Burada  $k_1 = kc_{2,0}^{n_2}c_{3,0}^{n_3}$  ;  $c_{2,0}$  və  $c_{3,0}$   $A_2$  və  $A_3$  maddələrinin ilkin qatılıqlarıdır.



(8.43) tənliyindən istifadə edərək *aşağıda göstərəcəyimiz müxtəlif üsullarla*  $A_1$  maddəsinə görə tərtib ( $n_1$ ) tapılır.

Sonra  $A_2$  maddəsindən başqa digər maddələrin qatılıqları çox böyük götürülür, bu halda

$$-\frac{dc}{dt} = kc_{1,0}^{n_1} c_2^{n_2} c_{3,0}^{n_3} = k_2 c_2^{n_2} \quad (8.44)$$

burada  $k_2 = kc_{1,0}^{n_1} c_{3,0}^{n_3}$

(8.44) tənliyindən istifadə edərək  $A_2$  maddəsinə görə tərtib tapılır. Analoji olaraq  $A_3$  maddəsinə görə tərtib tapılır.

$n_1, n_2, n_3$  qiymətləri tapıldıqdan sonra  $n = n_1 + n_2 + n_3$  tənliyi üzrə reksiya tərtibi hesablanır.

Reaksiyanın maddələrə görə tərtibinin təyini üsulları aşağıda verilmişdir. Onlar diferensial və inteqral üsullara bölünürlər. Tərtibin kinetik diferensial tənliklərdən tapılması üsulu *diferensial üsul*, kinetik inteqral tənliklərdən tapılması üsulu *inteqral üsul* adlanır.

**1. Diferensial üsul.** (8.43) tənliyini ümumi halda aşağıdakı kimi yaza bilərik.

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (8.45)$$

Tənliyi loqarifimləyək

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + n \ln c \quad (8.46)$$

Bu ifadəni 2 müxtəlif qatılıq üçün yazaq

$$\ln\left(-\frac{dc'}{dt}\right) = \ln k + n \ln c'$$

$$\ln\left(-\frac{dc''}{dt}\right) = \ln k + n \ln c''$$

Tənlikləri bir-birindən çıxsaq, alarıq

$$n = \frac{\ln\left(-\frac{dc'}{dt}\right) - \ln\left(-\frac{dc''}{dt}\right)}{\ln c' - \ln c''} \quad (8.47)$$

Göründüyü kimi, tənlikdən  $n$ -in qiymətini tapmaq üçün  $dc/dt$  qiymətləri məlum olmalıdır. Onun qiymətlərini tapmaq üçün kinetik əyriyə ( $c=f(t)$ -qatılığın zamandan asılılıq əyrisinə) verilmiş qatılıqlarda toxunan çəkilir. Toxunanın absis oxundan meyl bucağının tangesi  $-\frac{dc}{dt}$ -ə bərabər olur (bax: şəkil 8.1).

( $\frac{dc}{dt}$  ifadəsini müəyyən etmək üçün diferensiallar sonlu dəyişənlərlə əvəz oluna bilərlər. Yəni,  $\frac{dc}{dt} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ ).

Diferensial üsulun digər bir variantı (8.46) tənliyindən istifadə etməklə qrafik qurmaqdır. Bunun üçün  $\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right)$  ilə  $\ln c$  arasında asılılığın qrafiki qurulur. Asılılığın qrafiki düzxətlidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensinə görə ( $tg\alpha = n$ ) reaksiyanın verilmiş maddəyə görə tərtibi müəyyən olunur. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parçanın uzunluğuna görə  $\ln k$  tapılır.

Bu üsulda da  $-\frac{dc}{dt}$  kəmiyyətinin qiymətləri kinetik əyrini qrafiki differensiallamaqla tapılır. Diferensial üsulda  $dc/dt$  kəmiyyəti qrafiki tapıldığından bu üsulda xəta bir qədər böyük olur.

**2. İntegral üsulları** 3 qrupa bölmək olar:

**a) Yerinə qoyma üsulu**

Bildiyimiz kimi, 1, 2, 3 tərtibli reaksiyaların kinetik tənlikləri inteqral formada aşağıdakı kimidir:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (8.48)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (8.49)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad (8.50)$$

Burada  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  kəmiyyətləri 1, 2, 3 tərtibli reaksiyaların sürət sabitləridirlər. Bu üsulla verilmiş maddəyə görə reaksiyanın

tərtibini tapmaq üçün reaksiya aparılır (maddələrin ilkin miqdarları  $a$  məlumdur). Verilmiş  $t$  anında  $x$ -in qiyməti tapılır və (8.48-8.50) tənliklərində yerinə qoyulur. Hansı tənlikdə  $k$ -nın qiyməti sabit qalarsa, deməli reaksiya uyğun tərtiblikdir.

### **b) Qrafik üsul**

Bildiyimiz kimi, 1, 2, 3 tərtibli reaksiyalar üçün kinetik tənlikləri aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\ln(a-x) = \ln a - k_1 t \quad (8.51)$$

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k_2 t \quad (8.52)$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{a^2} + 2k_3 t \quad (8.53)$$

Bu tənliklərdən görünür ki, 1, 2, və 3 tərtibli reaksiyalar üçün aşağıdakı asılılıqlar xəttidir:

Bir tərtibli reaksiyalar üçün

$$\ln(a-x) = f(t) \quad (8.51')$$

İki tərtibli reaksiyalar üçün

$$\frac{1}{a-x} = f(t) \quad (8.52')$$

Üç tərtibli reaksiyalar üçün

$$\frac{1}{(a-x)^2} = f(t) \quad (8.53')$$

Verilmiş reaksiyalar üçün müxtəlif zamanlarda  $x$ -in qiyməti tapılır. (8.51')-(8.53') asılılıqlarının qrafiki qurulur. Hansı asılılığın qrafiki xəttidirsə, reaksiya uyğun tərtiblikdir. Yəni, əgər (8.51') asılılığı xəttidirsə reaksiya bir tərtibli, (8.52') xəttidirsə iki tərtibli, (8.53') xəttidirsə üç tərtiblikdir.

### **c) Yarımparçalama müddəti üsulu**

1, 2, 3 və  $n$  tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddəti aşağıdakı ifadələrlə müəyyənləşir:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (8.54)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a} \quad (8.55)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k_3} \cdot \frac{3}{a^2} \quad (8.56)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_n a^{n-1}} \quad (8.57)$$

Göründüyü kimi, bir tərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti başlanğıc maddələrin ilkin miqdarından asılı deyil. Digər tərtibli reaksiyalarda ilkin miqdarın üstü  $n-1$  ilə tərs mütənasibdir. Reaksiya aparılır, verilmiş maddə üçün yarımparçalanma müddəti təyin edilir. Əgər yarımparçalanma müddəti maddənin ilkin miqdarından asılı deyilsə, reaksiyanın maddəyə görə tərtibi birdir. İlkin miqdarla tərs mütənasibdirsə, maddəyə görə tərtib ikidir. İlkin miqdarın kvadratı ilə tərs mütənasibdirsə, maddəyə görə tərtib üçdür.

Qeyd edək ki, tərtib həm tam, həm də kəsr ədəd olduqda diferensial üsul tərtibi müəyyən etmək üçün yararır. İndiyə qədər baxdığımız inteqral üsulları yalnız tərtib tam ədəd olduqda onu tapmağa imkan verir. Tərtib kəsr ədəd olduqda  $n$  tərtibli reaksiyaların kinetik tənliyinə baxmaq lazımdır. (8.57) tənliyindən göründüyü kimi

$$\ln \tau_{\frac{1}{2}} = \ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_n} - (n-1) \ln a \quad (8.58)$$

Müxtəlif başlanğıc miqdarlar üçün yarımparçalanma müddəti təyin edilir və  $\ln \tau_{\frac{1}{2}} = f(\ln a)$  asılılığının qrafiki qurulur. Bu asılılıqdan  $n-1 = -t g \alpha$  tapılır, tərtib müəyyənləşir.

(8.58) tənliyindən istifadə etməklə reaksiya tərtibini analitik üsulla da müəyyən etmək olar. Bunun üçün tənliyi 2 müxtəlif başlanğıc miqdarlar üçün yazaq:

$$\ln \tau_{\frac{1}{2}}' = \ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_n} - (n-1) \ln a'$$

$$\ln \tau_{\frac{1}{2}}'' = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \ln a''$$

Tənlikləri bir-birindən çıxsaq, alarıq

$$\ln \frac{\ln \tau_{\frac{1}{2}}'}{\ln \tau_{\frac{1}{2}}''} = (n-1) \ln \frac{a''}{a'}$$

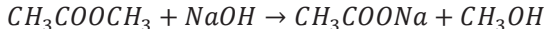
Buradan

$$n = 1 + \frac{\ln \tau_{\frac{1}{2}}' \ln \frac{a''}{a'}}{\ln \tau_{\frac{1}{2}}'' \ln \frac{a''}{a'}}$$

\*Tapşırıq:  $\ln \left( -\frac{dc}{dt} \right) = f(\ln c)$  asılılığının qrafikini qurun. Bu qrafikdən  $n$  və  $k$ -nın qiymətini müəyyən edin.

\*((8.48-8.57) tənliklərində maddə miqdarı əvəzinə qatılıqdan da istifadə etmək olar. Bunun üçün aşağıdakı əvəzlənmələri aparmaq lazımdır,  $a - x \Rightarrow c$ ;  $a \Rightarrow c_0$ . Yəni, maddənin verilmiş andakı miqdarı əvəzinə verilmiş andakı qatılığını, ilkin miqdarı əvəzinə ilkin qatılığını yazmaq lazımdır.

\*Məsələn. 298K temperaturda metilasetat efirinin sabunlaşması



reaksiyası üçün aşağıdakı nəticələr alınmışdır.

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

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

Həlli: Reaksiyanın tərtibini

$$n = \frac{\ln \left( -\frac{dc'}{dt} \right) - \ln \left( -\frac{dc''}{dt} \right)}{\ln c' - \ln c''} = \frac{\lg \left( -\frac{\Delta c'}{dt} \right) - \lg \left( -\frac{\Delta c''}{dt} \right)}{\lg c' - \lg c''}$$

tənliyinə görə hesablayırıq.

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$  orta sürət olduğundan və istənilən ana reaksiyanın başlanğıc anı kimi baxa bildiyimizdən 0-3 və 3-7 dəq müddətlərində qatılıqların orta qiymətlərini hesablayaq.

0-3 dəq müddətində orta qatılıq

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

3-7 dəq müddətində orta qatılıq

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

Onda

$$n = \frac{\lg\left(\frac{0,01-0,00740}{3}\right) - \lg\left(\frac{0,00740-0,0055}{4}\right)}{\lg 0,0087 - \lg 0,00645} = \frac{-3,0621 + 3,3233}{-2,0605 + 2,1904} = \frac{0,2612}{0,1299} = 2,01$$

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

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{0,007} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,71 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{dəq}}$$

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

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

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

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

Sürət sabitinin orta qiyməti

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

Qeyd edək ki, bu məsələni həll edərkən  $\frac{dc}{dt}$  kəmiyyətini qurulmuş kinetik əyrilərdən də hesablamaq olardı.

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

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

Reaksiyanın tərtibini və sürət sabitini müəyyən edin.

Həlli: İlkin təzyiqi ( $t=0$ )  $P_0$  ( $P_0=39,2\text{sm}$ ),  $t$  anında  $\text{H}_2$ -nin parsial təzyiqini  $3x$  ilə işarə etsək, onda  $t$  anında arsinin parsial təzyiqi  $P_0-2x$  olar.



$P_0-2x$

$3x$

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

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

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

$\ln P=f(t)$  asılığının qrafikini qururuq. Bu asılılıq düz xətt verir. Deməli, reaksiya bir tərtibli. Qrafikdən düz xəttin meyli bucağının tangensini tapırıq:  $\text{tg}\alpha=-1,52 \cdot 10^{-2}$ .  $\text{tg}\alpha=-k$  olduğundan  $k=1,52 \cdot 10^{-2}$  saat<sup>-1</sup> alırıq.

Reaksiyanın birtərtibli olduğunu  $k=\frac{1}{t} \ln P_0$  tənliyi üzrə hesablanmış k-ların qiymətlərinin sabit olmasına görə də demək olar. Müxtəlif anlar üçün aşağıdakı qiymətləri alırıq

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

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

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

## 8.8. Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri.

### Arrhenius tənliyi

Reaksiya sürəti temperaturdan ona görə asılıdır ki, reaksiyanın sürət sabiti temperaturdan asılıdır. Ona görə də sürət sabitinin temperaturdan asılılığına baxacağıq. Qəbul edək ki,  $T$  temperaturunda sürət sabiti  $k_T$ ,  $T+10$  temperaturunda  $k_{T+10}$  -dur. Yüksək olmayan temperaturlarda homogen reaksiyalar üçün Vant-Hoff aşağıdakı empirik qaydanı müəyyən etmişdir: **temperatur hər  $10^0$  artdıqda reaksiya sürəti 2 ÷ 4 artır**

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2 \div 4 \quad (8.59)$$

$\gamma$  -reaksiya sürətinin temperatur əmsalı adlanır və 2-4 arası (o cümlədən kəsr ədəd) qiymətlər alır.

(8.59) tənliyinə uyğun olaraq

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

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (8.60)$$

yazmaq olar.

Reaksiya sürətinə temperaturun təsirini xarakterizə edən yuxarıda baxdığımız tənliklər təqribi xarakter daşıyır.

İlk baxışdan belə görünə bilər ki, temperatur artdıqda reaksiya sürətinin artmasının əsas səbəbi qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin toqquşmaları sayının artmasıdır. Ancaq hesablamalar göstərir ki, temperatur yüksəldikdə hissəciklərin toqquşmalar sayının artması reaksiyanın sürətinin artması ilə müqayisədə cüzi olur (məs., temperatur 300K-dən 400K-ə artdıqda molekulaların toqquşmaları sayı 1,2 dəfə, reaksiya sürəti isə  $2^{10} \approx 1000$  dəfə artır). Müəyyənləşdirilmişdir ki, qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin toqquşmalarının heç də hamısı kimyəvi reaksiya ilə nəticələnir. Toqquşan hissəciklərin kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olması üçün onlar müəyyən enerji ehtiyatına malik olmalıdırlar. Belə enerji ehtiyatına malik hissəciklər **aktiv hissəciklər** adlanırlar. Kimyəvi qarşılıqlı təsir aktının baş verməsi üçün hissəciyə orta enerjiden əlavə lazım olan minimal enerjiyə **aktivləşmə enerjisi** deyilir (qazların kinetik nəzəriyyəsinə görə sistemdə olan molekulaların enerjiləri Maksvel-Bolsman qanunu üzrə paylanır. Ona görə də verilmiş molekulun enerjisi molekulaların orta enerjisindən fərqlənə bilər). Beləliklə reaksiyanın sürəti sistemdə olan hissəciklərin ümumi sayı ilə



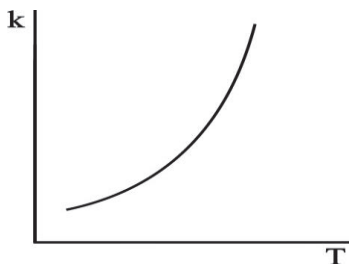
deyil, aktiv hissəciklərin sayı ilə müəyyənləşir. Temperatur yüksəldikdə məhz aktiv hissəciklərin sayı (və onların toqquşmalarının sayı) artdığından reaksiyanın sürəti də artır. Aktiv hissəciklərin sayı temperaturdan eksponensial asılı olduğundan reaksiya sürəti də eksponensial asılı olur. Yuxarıda gəstərilənlərin nəticəsində reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı daha dəqiq *Arrineus tənliyi* ilə müəyyənləşir

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8.61)$$

$k_0$ –eksponent qarşısı vuruq adlanır və sürət sabitinin ölçüsünə malikdir.. Müəyyən fiziki mənaya yoxdur və temperaturdan asılı olmayıb, sabit kəmiyyətdir. E-reaksiyanın *aktivləşmə enerjisi*dir. Aktivləşmə enerjisi enerji ölçüsünə malikdir. Rabitə enerjisinə uyğundur (rabitə enerjisinə bərabər deyil, rabitə enerjisindən kiçikdir. Çünki, molekulun reaksiyaya girməsi üçün rabitələrin tam qırılmasına ehtiyac yoxdur. Rabitələrin zəifləməsi molekulun reaksiyaya girməsi üçün kifayət edir). Aktivləşmə enerjisinin qiyməti 80-240kC/mol intervalında dəyişir.

(8.61) tənliyindən görünür ki, yüksək temperaturlarda sürət sabitinin qiyməti böyük olur. Həmçinin aktivləşmə enerjisi böyük olduqca sürət sabitinin qiyməti kiçik olur.

(8.61) tənliyinə görə k-nın T-dən asılılığı şəkil 8.8-dəki kimidir.



Şəkil 8.8. Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı

(8.61) tənliyini loqarifmləyək və alınan tənliyi temperatura görə diferensiallayaq (aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılı olmadığını qəbul edək)

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (8.62)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (8.63)$$

(8.63) ifadəsi Arrhenius tənliyinin diferensial formasıdır.

(8.62) tənliyini T və T+10 temperaturları üçün yazaq

$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

$$\ln k_{T+10} = \ln k_0 - \frac{E}{R(T+10)}$$

Bu tənlikləri bir-birindən çıxaraq:

$$\ln k_{T+10} - \ln k_T = \frac{E}{RT} - \frac{E}{R(T+10)} = \frac{10E}{RT(T+10)}$$

Nisbətən böyük temperaturlarda  $T+10 \approx T$  olduğundan

$$\ln k_{T+10} - \ln k_T = \frac{10E}{RT^2} \quad (8.64)$$

(8.59) tənliyini loqarifmləyək

$$\ln k_{T+10} - \ln k_T = \ln \gamma$$

Bunu (8.64) tənliyində nəzərə alsaq, alarıq

$$\ln \gamma = \frac{10E}{RT^2} \quad (8.65)$$

Tənlikdən görüldüyü kimi, reaksiya sürətinin temperatur əmsalı  $\gamma$  aktivləşmə enerjisi böyük olduqca böyük olur. Temperatur yüksəldikcə  $\gamma$  azalır və vahidə yaxınlaşır.

Reaksiyanın aktivləşmə enerjisini təcrübi müəyyən etmək üçün (8.62) tənliyini 2 müxtəlif temperatur üçün yazaq. Onda

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

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

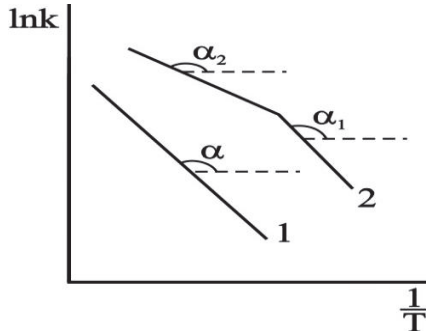
Tənlikləri bir-birindən çıxsaq, alarıq

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$$

Buradan

$$E = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} \quad (8.66)$$

(8.66) tənliyindən görüldüyü kimi,  $T_1$  və  $T_2$  temperaturunda reaksiyanın sürət sabitləri  $k_1$  və  $k_2$  qiymətini təcrübi müəyyən etməklə aktivləşmə enerjisinin qiymətini hesablamaq olar. Aktivləşmə enerjisinin qiymətini daha dəqiq müəyyən etmək üçün  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığının qrafiki qurulur (bu koordinatlara *Arrenius koordinatları* da deyilir). (8.62) tənliyindən görüldüyü kimi, asılılığın qrafiki xəttidir və şəkil 8.9-da 1 xətti kimidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi  $tg \alpha = -\frac{E}{R}$ .



Şəkil 8.9.  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı

Bəzən bu asılılığın qrafiki bir-biri ilə kəsişən iki düz xətt verir (şəkil 8.9-da 2 xətti). Bu onu göstərir ki, düz xətlərin kəsişmə nöqtəsinə uyğun  $T'$  temperaturundan yuxarı və aşağıda reaksiyanın aktivləşmə enerjilərinin qiyməti müxtəlifdir. Yəni, reaksiyanın mexanizmi müxtəlifdir. Başqa sözlə,  $T'$  temperaturunda reaksiyanın baş vermə mexanizmi dəyişir.

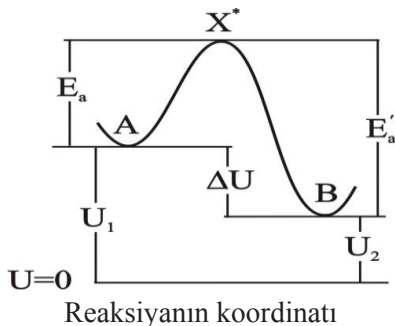
Adətən reaksiyaların sürəti temperatur artdıqca artır. Lakin, bəzi hallarda reaksiya sürəti temperatur artdıqca azalır. Bu, həmin reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə baş verməsinin nəticəsidir. Məs.,  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  reaksiyasında temperatur artdıqda sürət azalır. Bu, onun nəticəsidir ki, reaksiya 2 mərhələdə baş verir:



Birinci mərhələ dönən və ekzotermikdir. Ona görə də temperatur artdıqca tarazlıq sola yönəlir və  $\text{NOCl}_2$  –nin qatılığı azalır. Ona görə də ikinci mərhələnin və ümumilikdə reaksiyanın sürəti azalır.

Maddənin reaksiya məhsuluna çevrilməsi üçün maddə aktiv kompleksə çevrilməlidir.  $A \leftrightarrow B$  elementar reaksiyası misalında aktivləşmə prosesinə baxaq (şəkil 8.10).  $A \rightarrow B$  ekzotermik reaksiyasının baş verməsi üçün A molekulları  $E_a$  əlavə enerjisi əldə edərək,  $X^*$  aktiv kompleksinə çevrilir, sonra məhsula çevrilir.  $B \rightarrow A$  endotermik reaksiyasının baş verməsi üçün B molekulları  $E'_a$  əlavə enerjisi əldə edərək ( $E_a < E'_a$ )  $X^*$  aktiv kompleksinə çevrilir, sonra məhsula çevrilir.

Aktiv kompleksə aralıq maddə kimi baxmaq olmaz. Aktiv kompleksə başlanğıc maddədə kimyəvi rabitələrin bəzilərinin zəiflədiyi və bəzi yeni rabitələrin yaranmağa başladığı məhsul kimi baxmaq olar.



Şəkil 8.10.  $A \leftrightarrow B$  elementar reaksiyası üçün aktivləşmə prosesinin sxematik təsviri

Verilmiş reaksiya zamanı enerji dəyişməsinin reaksiya yolundan asılılığı şəkil 8.10-dakı diaqramda göstərilmişdir. Göründüyü kimi, başlanğıc maddənin enerji ehtiyatı məhsulun enerji ehtiyatından böyükdür. Ona görə də başlanğıc maddə məhsula çevrildikdə enerji ehtiyatları fərqi istilik formasında ayrılır:  $Q_V = U_2 - U_1$  və ya  $\overline{Q}_V = U_1 - U_2$

A maddəsinin X\*-halına keçməsi üçün ona  $E_a$  əlavə enerjisi, B maddəsinin X\*-halına keçməsi üçün ona  $E'_a$  əlavə enerjisi lazım olduğundan  $E_a$  düz reaksiyanın aktivləşmə enerjisi,  $E'_a$  əks reaksiyanın aktivləşmə enerjisidir.

\* Arrenius tənliyində düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri arasında əlaqə yekun reaksiya üçün daxili enerjinin dəyişməsi ilə müəyyənləşir. Əgər ideal qazların iştirak etdiyi reaksiyanın kinetik tənliyini qatılıqla ifadə etsək, onda düz və əks reaksiyaların sürət sabitləri  $k$  və  $k'$  tarazlıq sabiti  $K_c$  ilə

$$K_c = \frac{k}{k'} = K_p(RT)^{-\sum \nu_i}$$

tənliyi ilə əlaqələnilir. Bu tənliyi loqarifmləyib, temperatura görə diferensiallasaq, alarıq

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{1}{T} \sum \nu_i$$

(8.63) və (2.3) tənliklərini nəzərə alaq. Onda

$$E_a - E'_a = \Delta H^0 - RT \sum \nu_i = \Delta U^0$$

Beləliklə, düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin fərqi yekun reaksiyanın daxili enerjisinin dəyişməsinə bərabərdir.

\* *Məsəl.* 300 K temperatur yaxınlığında temperatur  $10^\circ$  artıqda reaksiyanın sürəti 2 dəfə artır. Bu reaksiyanın aktivləşmə enerjisini hesablayın.

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

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

Aktivləşmə enerjisi üçün (8.66) ifadəsinə görə

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} = \frac{8,314 \cdot 295 \cdot 305 \ln \frac{k_{295}}{k_{305}}}{295 - 305} = -74769 \cdot \ln 0,5 = 51826 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 51,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

\* *Məsələ.* Etil asetat efirinin sabunlaşma reaksiyasının müxtəlif temperaturalarda sürət sabitlərinin qiyməti aşağıdakı kimidir

T, K	273	298
$k, l/dəq \cdot mol$	1,17	6,56

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

*Həlli:* Reaksiyanın aktivləşmə enerjisi

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 273 \cdot 298 \cdot \ln \frac{6,56}{1,17}}{298 - 273} = 46620 \frac{C}{mol} = 46,62 \frac{kC}{mol}$$

Verilmiş reaksiya iki tərtibliyədir. İki tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddəti

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k c_0}$$

ifadəsi ilə hesablanır. Onda

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

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

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

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

**Həlli:**

$$\begin{array}{lll} T_1=298,2 & T_2=328,2 & T_3=343,2 \text{ K} \\ k_1=10^{-3} & k_2=10^{-2} & k_3=? \quad l/(dəq \cdot mol) \end{array}$$

Reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığına görə aşağıdakı tənlikləri yaza bilərik:

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

Tənlikləri bir-birinə bölsək alarıq

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

Buradan

$$\begin{aligned} \ln k_3 &= \ln k_1 + 1,4344 \ln \frac{k_2}{k_1} = 1,4344 \ln k_2 - 0,4344 \ln k_1 = \\ &= 1,4344 \ln 10^{-2} - 0,4344 \ln 10^{-3} = -6,6057 + 3,0007 = -3,6049 \\ k_3 &= 0,0272 \text{ l}/(\text{dəq} \cdot \text{mol}) \end{aligned}$$

İki tərtibli reaksiyalar üçün sürət

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

## IX FƏSİL. FORMAL KİNETİKA. MÜRƏKKƏB REAKSIYALAR

Əksər reaksiyalar mürəkkəb olub bir neçə elementar mərhələdə baş verirlər. Bu mərhələlər bir-biri ilə başlanğıc maddə və aralıq birləşmələr vasitəsilə əlaqələndir. Mürəkkəb reaksiyalar çox müxtəlif olsalar da onları bir neçə sadə mürəkkəb reaksiyaların kombinasiyası kimi ifadə etmək olar. Sadə mürəkkəb reaksiyalara misal olaraq dönən, paralel, ardıcıl reaksiyaları göstərmək olar.

### 9.1. Dönən birtərtibli reaksiyaların kinetiası

Birtərtibli dönən reaksiyalara misal olaraq izomerlərin qarşılıqlı çevrilməsini (*d*-menton ↔ *l*-menton), ammonium tiokarbamidə çevrilməsini ( $NH_4CSN \leftrightarrow (NH_2)_2CS$ ) göstərmək olar. Ümumi halda dönən birtərtibli reaksiyaları aşağıdakı kimi göstərə bilərik



Burada  $k_1$  və  $k_2$  düz və əks reaksiyaların sürət sabitidir və hər iki reaksiya birtərtibliidir.

Qəbul edək ki, ilkin anda  $t=0$  olduqda *A*-nın miqdarı *a*, *B*-nin miqdarı *b*-dir. Həmçinin ilkin anda *A* maddəsinin miqdarı tarazlıq miqdarından böyük, *B* maddəsinin miqdarı tarazlıq miqdarından kiçikdir. Ona görə də müəyyən *t* müddəti keçdikdə *x* mol *A*



maddəsi B-yə çevriləcəkdir. Bu anda A-nın miqdarı  $a-x$ , B-nin miqdarı  $b+x$  olur.

	A	$\leftrightarrow$	B
t=0 anında	a		b
t anında	a-x		b+x

Onda reaksiyanın ümumi sürəti düz və əks reaksiyaların sürətləri fərfinə bərabər olacaq

$$-\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_1 \frac{a-x}{V} - k_2 \frac{b+x}{V}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) \quad (9.2)$$

Tənliklərdə çevirmələr apararaq

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left[ \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right] \quad (9.3)$$

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = L \quad (9.4)$$

əvəzləməsi apararaq, onda

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x) \quad (9.5)$$

Dəyişənləri qruplaşdırıb tənliyi inteqrallayaq;

$$\frac{dx}{(L-x)} = (k_1 + k_2) dt$$

$$-\ln(L-x) = (k_1 + k_2)t + const$$

$t=0$  olduqda  $x=0$  olduğundan  $const = -\ln L$  olur.

Bunu əvvəlki tənlikdə nəzərə alaraq

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L-x} \quad (9.6)$$

(9.6) tənliyindən görüldüyü kimi,  $(k_1 + k_2)$  qiymətini müəyyən etmək üçün verilmiş t anında  $x$ -in qiymətini müəyyən etməkdən əlavə,  $L$ -in də qiyməti müəyyən olmalıdır.  $L$ -in qiymətini müəyyən etmək üçün (9.4) ifadəsində sürət və məxrəci  $k_2$ -ə bölək

$$L = \frac{\frac{k_1 a - k_2 b}{k_2}}{\frac{k_1 + k_2}{k_2}} = \frac{\frac{k_1}{k_2} a - b}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{Ka - b}{K + 1} \quad (9.7)$$

Burada  $K = \frac{k_1}{k_2}$  tarazlıq sabitidir. (9.7) tənliyindən görüldüyü kimi, reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiymətini bilməklə L-in qiymətini hesablamaq olar ( $a$  və  $b$  verilib). K-nı tapmaq üçün nəzərə alaq ki, tarazlıq anında  $\frac{dx}{dt} = 0$ . Onda (9.2) tənliyindən

$$k_1(a - x) = k_2(b + x)$$

Bu halda  $x$ -in qiymətini  $x_\infty$  yazsa bilərik, çünki istənilən reaksiya sonsuz böyük müddətdən sonra tarazlıq halına keçir. Onda tarazlıq sabiti

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \quad (9.8)$$

$x_\infty$  qiymətini müəyyən etməklə tarazlıq sabitini tapa bilərik. K-nı tapdıqdan sonra (9.7) tənliyindən L, sonra isə (9.6) tənliyindən ( $k_1 + k_2$ ) tapılır. (9.6) və (9.8) tənliklərini birgə həll etməklə  $k_1$  və  $k_2$ -nin qiymətləri ayrılıqda tapılır.

Qeyd edək ki, dönən birtərtibli reaksiyaların kinetik tənlikləri ((9.5) və (9.6) tənlikləri) forma etibarı ilə dönməyən birtərtibli reaksiyaların kinetik tənliklərinə oxşayır (bax: 8.2 bölməsi). Fərqli ondan ibarətdir ki, bu tənliklərdə  $k_1 + k_2$  əvəzinə sürət sabiti  $k$ ; L əvəzinə maddənin ilkin miqdarı  $a$  iştirak edir.

L kəmiyyətinin fiziki mənasını (9.5) tənliyindən müəyyən edə bilərik. Tarazlıq halında  $\frac{dx}{dt} = 0$  olduğundan  $L = x_{tar}$ . Başqa sözlə, L kəmiyyəti reaksiya başladıqdan tarazlıq halına qədər müddətdə A maddəsinin reaksiyaya girən miqdarı və ya B maddəsinin alınan miqdarıdır. Aydındır ki,  $L = x_{tar}$  münasibətindən istifadə edib birtərtibli dönən reaksiyaların kinetik tənliklərini başqa cür də yazmaq olar.

\* *Məsəl.* Ammonium rodanidin  $\text{NH}_4\text{CNS}$  tiokarbamidə  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  çevrilməsi dönən monomolekulyar reaksiyadır. 425 K temperaturda ilkin anda yalnız ammonium rodanid verilmişdir. 28 dəq müddətində ammonium rodanidin 7,3 %-i tiokarbamidə çevrilmişdir. Tarazlıq halında reaksiya qarışıqında ammonium rodanidin mol payı 76,8%-dir. Bu məlumatlara əsaslanaraq 425 K temperaturda düz və əks reaksiyaların sürət sabitlərini hesablayın.

*Həlli:* Tarazlıq halında ammonium rodanidin mol payı 76,8%-dirsə, tiokarbamidin mol payı  $1 - 0,768 = 0,232$  olacaq. Onda reaksiyanın tarazlıq sabiti

$$K_x = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}}{x_{\text{NH}_4\text{CNS}}} = \frac{0,232}{0,768} = 0,302$$

İlkin anda ammonium rodanidin mol payı 1, tiokarbamidin mol payı 0 olduğundan (9.7) tənliyindən L kəmiyyəti üçün alırıq

$$L = \frac{Ka-b}{K+1} = \frac{K \cdot 1 - 0}{K+1} = \frac{0,302}{1,302} = 0,232$$

28 dəq müddətində ammonium rodanidin 7,3%-nin çevrilməyə məruz qaldığına əsaslanaraq (9.6) tənliyindən  $k_1 + k_2$  qiymətini hesablayırıq

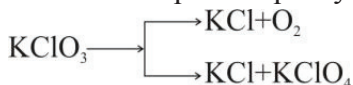
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L-x} = \frac{1}{28} \ln \frac{0,232}{0,232-0,073} = 0,0357 \cdot 0,378 = 0,0135$$

Bu tənliklərdən  $k_1 = 0,0031$ ;  $k_2 = 0,0104$  qiymətlərini alırıq.

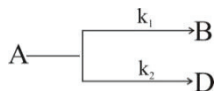
Qeyd edək ki, şərtə görə tarazlıq halında ammonium rodanidin 23,2%-i çevrilməyə məruz qalmışdı və biz hesablama nəticəsində  $L=0,232$  qiymətini aldıq. Bu, L kəmiyyəti üçün yuxarıda göstərdiyimiz fiziki mənanın doğruluğunu təsdiqləyir.

## 9.2. Paralel reaksiyalar

Başlanğıc maddələrin eyni zamanda bir neçə istiqamətdə müxtəlif məhsullara çevrildiyi reaksiyalar **paralel reaksiyalar** adlanır. Məs., fenol nitrolaşdıqda üç izomer: *o*-, *m*- və *p*-nitrofenol əmələ gəlir (bu reaksiyada digər məhsullar da əmələ gəlir). Bertolle duzunu qızdırdıqda eyni zamanda iki reaksiya baş verir



Biz iki reaksiyada bir reagentin iştirak etdiyi sadə paralel reaksiyalara baxacağıq. Hər iki reaksiya bir tərtibli olub dönməyəndir



Qəbul edək ki, başlanğıc anda  $A$  maddəsinin miqdarı  $a$ ,  $B$  və  $D$  maddələrinin miqdarı 0-dır.  $t$  anında  $A$ -nın miqdarı  $a-x$ ,  $B$  və  $D$ -nin miqdarları uyğun olaraq  $x_1$  və  $x_2$ -dir. Aydındır ki, bu ana qədər  $x$  mol  $A$  reaksiyaya girmişdir və  $x = x_1 + x_2$ .

Onda  $B$  və  $D$  maddələrinin əmələ gəlmə sürətləri üçün aşağıdakı ifadələri yaza bilərik.

$$\frac{1}{V} \frac{dx_1}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{V}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dx_2}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{V}$$

Bu tənliklərdən alırıq

$$\frac{1}{V} \frac{dx_1}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{V} \quad (9.9)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dx_2}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{V} \quad (9.9')$$

Onda

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(x_1+x_2)}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (9.10)$$

Alınmış (9.10) tənliyini qruplaşdırıb, inteqrallayaq

$$\frac{dx}{a-x} = (k_1 + k_2)dt$$

$$-\ln(a-x) = (k_1 + k_2)t + const$$

$t=0$  olduqda  $x=0$  olduğundan  $const = -\ln a$ . Bunu sonuncu tənlikdə nəzərə alsaq, alırıq

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (9.11)$$

(9.9) və (9.9') ifadələrini tərəf-tərəfə bölək, onda

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}; \quad dx_1 = \frac{k_1}{k_2} dx_2$$

Bu tənliyi  $t=0$  anından  $t$  anına intervalında inteqrallayaq

$$\int_0^{x_1} dx_1 = \int_0^{x_2} \frac{k_1}{k_2} dx_2$$

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2} x_2 ; \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (9.12)$$

(9.12) tənliyindən göründüyü kimi, paralel reaksiyaların gedişi zamanı alınan B və D maddələrinin miqdarlarının nisbəti həmişə sabit qalır. Qeyd edək ki,  $\frac{k_1}{k_2}$  nisbəti bu halda tarazlıq sabitinə bərabər deyil. Çünki,  $k_1$  və  $k_2$  müxtəlif reaksiyaların sürət sabitləridirlər.

$k_1$  və  $k_2$ -nin qiymətini ayrılıqda müəyyən etmək üçün verilmiş  $t$  anında  $x_1$  və  $x_2$ -nin qiymətləri təcrübi tapılır. Sonra  $x = x_1 + x_2$  olduğu nəzərə alınaraq (9.11) və (9.12) tənlikləri birgə həll edilərək  $k_1$  və  $k_2$  qiymətləri hesablanır.

(9.11) tənliyindən alırıq

$$\frac{a}{a-x} = e^{(k_1+k_2)t}$$

$$a-x = a \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Sonuncu ifadəni (9.9) tənliyində nəzərə alaraq

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot a \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Tənliyi inteqrallayaq

$$x_1 = -\frac{k_1 a}{k_1+k_2} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + const$$

$t=0$  olduqda  $x_1=0$  olduğundan

$$const = \frac{k_1 a}{k_1+k_2}$$

Bunu əvvəlki tənlikdə nəzərə alsaq

$$x_1 = \frac{k_1 a}{k_1+k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (9.13)$$

Reaksiya axıra qədər getdikdə  $t=\infty$  olduğundan tənlikdə mörtərizədəki ikinci hədd sifıra bərabər olur.

$$x_{1\infty} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} \quad (9.14)$$

Analoji olaraq reaksiya zamanı D maddəsinin miqdarı üçün yaza bilərik

$$x_2 = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (9.13')$$

$$x_{2\infty} = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} \quad (9.14')$$

(9.14) və (9.14') tənliklərinin toplanmasından alırıq

$$x_{1\infty} + x_{2\infty} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} + \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} = a$$

Doğrudan da paralel hər iki reaksiya birinci tərtib monomolekulyar reaksiyadırlar. Ona görə də yekun məhsulların miqdarları cəmi başlanğıc A maddəsinin ilkin miqdarın  $a$  bərabər olmalıdır.

\* Paralel reaksiyalar zamanı bir çox hallarda prosesin selektivliyi anlayışından istifadə olunur. Bir neçə paralel reaksiya baş verdikdə alınan əsas məhsulun miqdarının alınan bütün məhsulların miqdarları cəminə olan nisbətində reaksiyanın *inteqral selektivliyi* deyilir. Verilmiş halda reaksiyanın B maddəsinə görə selektivliyi  $\sigma = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$  olacaq.

(9.12) tənliyini nəzərə alsaq

$$\sigma = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (9.15)$$

Buradan aşağıdakı nəticə alınır: *birinci tərtib dönməyən reaksiyalara malik paralel reaksiyanın verilmiş maddəyə görə inteqral selektivliyi həmin maddə alınması reaksiyasının sürət sabitinin paralel baş verən bütün reaksiyaların sürət sabitlərinin cəminə olan nisbətində bərabərdir.*

### 9.3. Ardıcıl reaksiyalar

Verilmiş başlanğıc maddədən (maddələrdən) bir neçə aralıq mərhələdən sonra məhsul alınırsa, belə reaksiyalara *ardıcıl reaksiyalar* deyilir. Bu halda bir mərhələdə əmələ gələn aralıq

maddə növbəti mərhələdə sərf olunur. Məs., iki mərhələli ardıcıl reaksiyalarda başlanğıc maddədən aralıq maddə alınır. Sonra aralıq maddədən yekun məhsul alınır. Qeyd edək ki, ardıcıl reaksiyaların kinetik tənlikləri dönməyən 1, 2, n tərtibli reaksiyaların kinetik tənliklərindən fərqlənir.

Qəbul edək ki, ardıcıl reaksiya 2 mərhələdə monomolekulyar birinci tərtib dönməyən reaksiyalar üzrə baş verir  $A \rightarrow B \rightarrow L$ . Reaksiya qabının həcmi  $V$ -dir. İlkin anda  $A$  maddəsinin miqdarı  $a_0$ ,  $B$  və  $L$  maddələrinin miqdarları 0-dır. Müəyyən  $t$  müddəti keçdikdən sonra onların miqdarları uyğun olaraq  $a$ ,  $b$ ,  $l$  olmuşdur.

	A	$\xrightarrow{k_1}$	B	$\xrightarrow{k_2}$	L
t=0 anında	$a_0$		$0$		$0$
t anında	$a$		$b$		$l$

Aydındır ki, B maddəsi birinci mərhələdə alınır, ikinci mərhələdə sərf olunur.  $t$  müddətində birinci mərhələ üzrə alınan B-nin miqdarı  $b_1$ , ikinci mərhələ üzrə sərf olunan B-nin miqdarı  $b_2$  ( $b_2=l$ ) olarsa, həmin anda B -nin miqdarı  $b = b_1 - b_2$  olar. Bu ifadəni diferensiallasaq, alarıq

$$db = db_1 - db_2$$

$db$ -  $dt$  müddətində B-nin miqdarının dəyişməsi;  $db_1$  -həmin müddətdə B-nin miqdarının birinci mərhələ nəticəsində artması;  $db_2$  -həmin müddətdə B-nin miqdarının ikinci mərhələ nəticəsində azalmasıdır. Verilmiş reaksiyada 1-ci və 2-ci mərhələlərin sürətləri və B maddəsinin qatılığının dəyişmə sürəti üçün aşağıdakı ifadələri yazı bilərik

$$v_1 = -\frac{1}{V} \frac{da}{dt} = \frac{1}{V} \frac{db_1}{dt} = k_1 \frac{a}{V} \quad (9.16)$$

$$v_2 = +\frac{1}{V} \frac{db_2}{dt} = k_2 \frac{b}{V} \quad (9.17)$$

$$v_B = \frac{1}{V} \frac{db}{dt} = \frac{1}{V} \frac{db_1 - db_2}{dt} = \frac{1}{V} (k_1 a - k_2 b) \quad (9.18)$$

$v_B$  – B maddəsinin qatılığının dəyişmə sürətidir ( $v_B = v_1 - v_2$ ).

$A$ ,  $B$ ,  $L$  maddələrinin miqdarlarının zamandan asılılığını müəyyən edək. (9.16) tənliyinin inteqrallanmasından alırıq (*bir tərtibli dönməyən reaksiyaların kinetik tənliyi bizə məlumdur*):

$$\ln \frac{a_0}{a} = k_1 t$$

$$a = a_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (9.19)$$

(9.18) tənliyindən

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b$$

(9.19) tənliyindən  $a$  -nin qiymətini bu ifadədə nəzərə alaraq

$$\frac{db}{dt} = k_1 a_0 e^{-k_1 t} - k_2 b$$

Sonuncu tənliyin inteqrallanmasından alırıq

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (9.20)$$

Verilmiş reaksiyada 1-ci və 2-ci mərhələlər monomolekulyar reaksiyalar olduğundan  $A$ ,  $B$ ,  $L$  maddələrinin istənilən andakı miqdarları cəmi  $A$  maddəsinin başlanğıc miqdarına bərabər olmalıdır. Yəni,  $a_0 = a + b + l$ . Buradan

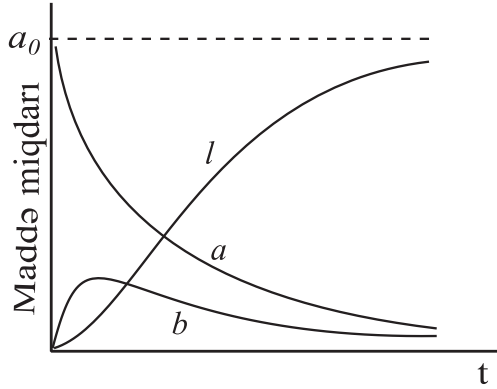
$$l = a_0 - (a + b)$$

(9.19) və (9.20) tənliklərindən  $a$  və  $b$ -nin qiymətlərini bu tənlikdə yazsaq, alırıq

$$l = \frac{a_0}{k_2 - k_1} [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad (9.21)$$

(9.19)-(9.21) tənlikləri  $A$ ,  $B$  və  $L$  maddələrinin miqdarlarının zamandan asılılığını ifadə edir. Həmin asılılıqların qrafiki ümumi halda şəkil 9.1-dəki kimidir.





**Şəkil 9.1.** Birinci tərtib ardıcıl  $A \rightarrow B \rightarrow L$  reaksiyasında reaksiya iştirakçılarının miqdarının zamandan asılılığı.

Göründüyü kimi, reaksiya zamanı  $a$  tədricən azalır,  $b$  əvvəlcə artır, müəyyən maksimum qiymətə malik olduqdan sonra azalır.  $L$  maddəsinin miqdarı əvvəlcə çox kiçik olur. Müəyyən bir andan (dönüş anı) sonra qiyməti artır. Bu ana qədər  $L$  maddəsinin reaksiya məhsullarında analitik müəyyən etmək bəzən mümkün olmur. Ona görə də bu müddətə **induksiya müddəti** də deyilir. Göründüyü kimi,  $l$ -in zamandan asılılıq əyrisində dönüş anına uyğun dönüş nöqtəsi olur. **Ardıcıl reaksiya üçün dönüş nöqtəsinin olması xarakterik xüsusiyyətdir.**

Mərhələlərdən biri limitləyici olduqda reaksiya sürətini araşdırmaq. Ümumi halda reaksiyanın sürəti ikinci mərhələnin sürətinə bərabər olacaq. Çünki, həm ümumi reaksiyanın, həm də ikinci mərhələnin məhsulu  $L$  maddəsidir.  $v_{reak} = v_2$  bərabərliyi son mərhələnin limitləyici olduğunu göstərmir (birinci mərhələ limitləyici olduqda ikinci mərhələnin sürəti birincidən asılı olur). (9.20) tənliyini (9.17)-də nəzərə alaraq

$$v_2 = k_2 \frac{b}{V} = \frac{k_2 k_1 a_0}{V(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (9.22)$$

Bu tənlikdən istifadə edərək iki halda reaksiya sürətini qiymətləndirək (reaksiya başladıqdan xeyli vaxt keçmişdir): a) limitləyici birinci mərhələdir,  $k_1 \ll k_2$ . Bu halda (9.22) tənliyində məxrəcdəki  $k_1$  kəmiyyətini və mötərizədəki ikinci həddi nəzərə almamaq olar. Onda

$$v_2 = \frac{k_1 a_0}{V} e^{-k_1 t} = \frac{k_1 a}{V} = v_1$$

Yəni, reaksiya sürəti birinci mərhələ ilə müəyyənləşir.

b) limitləyici ikinci mərhələdir,  $k_2 \ll k_1$ . Bu halda (9.22) tənliyində məxrəcdəki  $k_2$  kəmiyyətini və mötərizədəki birinci həddi nəzərə almamaq olar. Onda ( $k_2 \ll k_1$  olduqda (9.20) tənliyinə görə  $b = a_0 e^{-k_2 t}$ )

$$v_2 = \frac{k_2 a_0}{V} e^{-k_2 t} = \frac{k_2 b}{V}$$

Yəni, reaksiya sürəti ikinci mərhələ ilə müəyyənləşir. Göründüyü kimi, hər iki halda reaksiya sürəti limitləyici (yavaş) mərhələnin sürəti ilə müəyyənləşir.

\* B maddəsinin maksimal miqdarının alındığı müddəti müəyyən edək. Aydındır ki, maksimum nöqtəsində  $\frac{db}{dt} = 0$ , onda (9.20) tənliyindən alırıq

$$\frac{db}{dt} = -\frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}] = 0$$

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

alınır, çünki, ümumi halda

$$\frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \neq 0$$

Buradan

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t_{\max}}$$

Tənliyi loqorifimləyək

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = (k_2 - k_1)t_{\max}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$\frac{k_2}{k_1} = r$  işarə edək, onda

$$t_{\max} = \frac{\ln r}{k_1(r-1)} \quad (9.23)$$

Bunu (9.20) tənliyində nəzərə alsaq b üçün alınmış qiymət maksimal olacaq:

$$b_{max} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \left[ e^{-\frac{\ln r}{(r-1)}} - e^{-\frac{r \ln r}{(r-1)}} \right] = \frac{a_0}{r-1} \left[ e^{-\frac{\ln r}{(r-1)}} - e^{-\frac{r \ln r}{(r-1)}} \right] \quad (9.24)$$

(9.24) tənliyindən görüldüyü kimi, b-nin maksimal qiyməti ayrı-ayrılıqda  $k_1$  və  $k_2$  qiymətindən asılı deyil. Yalnız, onların nisbətindən ( $r = \frac{k_2}{k_1}$ ) asılı olur.

Qeyd edək ki,  $t_{max}$  və dönüş anı eyni vaxtda müşahidə olunur.

\* (9.20) tənliyinin çıxarılışı.

$$\frac{db}{dt} = k_1 a_0 e^{-k_1 t} - k_2 b$$

ifadəsində çevrilmələr aparaq

$$db = k_1 a_0 e^{-k_1 t} dt - k_2 b dt$$

$$db + k_2 b dt = k_1 a_0 e^{-k_1 t} dt$$

Tənliyin hər iki tərəfini  $e^{k_2 t}$ -yə vuraq

$$e^{k_2 t} db + e^{k_2 t} k_2 b dt = k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

Tənliyin sol tərəfi  $d(b e^{k_2 t})$  kəmiyyətinə bərabərdir

$$d(b e^{k_2 t}) = a_0 k_1 e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

Alınmış tənliyi inteqrallayaq

$$b e^{k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a_0 e^{(k_2 - k_1)t} + const$$

$t=0$  olanda  $b=0$  olur. Onda

$$const = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} a_0$$

Bunu əvvəlki tənlikdə nəzərə alsaq

$$b e^{k_2 t} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

Buradan b-ni tapaq

$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (9.20)$$

\* (9.21) tənliyinin çıxarılışı.

$$l = a_0 - (a + b)$$

ifadəsində (9.19) və (9.20) tənliklərindən  $a$  və  $b$ -nin qiymətlərini nəzərə alıb, alınan tənlikdə uyğun çevrilmələr aparsaq, alarıq

$$l = a_0 - a_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

$$l = \frac{a_0}{k_2 - k_1} [k_2 - k_1 - k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}]$$

$$l = \frac{a_0}{k_2 - k_1} [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad (9.21)$$

## X FƏSİL. KİMYƏVİ KİNETİKANIN NƏZƏRİYYƏLƏRİ

Kimyəvi reaksiyanın baş verməsi üçün molekullar bir-birinə kifayət qədər kiçik məsafəyə yaxınlaşmalıdırlar, yəni toqquşmalıdırlar. Qarşılıqlı təsirdə olan molekulların xassələrinə əsaslanan kimyəvi kinetika nəzəriyyələri həm molekulların toqquşmaları sayını, həm də toqquşan hissəciklər kompleksində kimyəvi çevrilmələri izah edirlər. Aşağıda kimyəvi kinetikanın iki əsas nəzəriyyəsi – aktiv toqquşmalar və aktiv kompleks (keçid hal) nəzəriyyələri qısa şəkildə verilib. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsində molekulların toqquşmaları sayının hesablanmasına daha çox fikir verilir. Aktiv kompleks nəzəriyyəsində toqquşan hissəciklər kompleksində kimyəvi qarşılıqlı təsir aktı müfəssəl tədqiq olunur.

### 10.1. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsi

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsində (ATN) görə kimyəvi reaksiyanın baş verməsi üçün reaksiyaya daxil olan maddə molekulları bir-biri ilə toqquşmalıdırlar. Hər bir toqquşma kimyəvi reaksiya ilə nəticələnsə idi, reaksiyanın sürətini molekulyar-kinetik nəzəriyyəyə əsaslanaraq hesablamaq mümkündür olardı.

Qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsində görə vahid həcmdə ( $1 \text{ m}^3$ ) vahid zamanda (1 san) eyni növlü molekullar arasında toqquşmaların sayı

$$Z = 2n^2 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10.1)$$

müxtəlif növlü molekullar arasında toqquşmaların sayı

$$Z = n_1 n_2 d_{12}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.2)$$

tənlikləri ilə hesablanır. Burada  $n$ - vahid həcmdə olan molekulların sayı;  $d$ -effektiv toqquşma diametri ( $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ );  $M$ - molyar kütlədir.

Arrenius nəzəriyyəsinə görə istənilən molekulların toqquşması deyil, yalnız aktiv molekulların toqquşması kimyəvi reaksiya doğurur. Maksvel-Bolsman paylanması qanununa əsasən hesablanmış aktiv molekulların toqquşmaları sayı

$$Z_a = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.3)$$

Burada  $Z$  –toqquşmaların ümumi sayı;  $E$  –aktivləşmə enerjisidir.

Qaz fazada baş verən



tipli bimolekulyar reaksiyaya baxaq. Məs.,  $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$

Hər bir aktiv toqquşma nəticəsində başlanğıc maddənin iki molekulu sərf olunur. Ona görə də 1 saniyədə vahid həcmdə reaksiyaya girən molekulların sayı, yəni reaksiyanın sürəti aktiv toqquşmalar sayının 2 mislinə bərabərdir  $v = 2 \cdot Z_a$

Onda (10.3) və (10.1) tənliklərindən alarıq

$$v = 2Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = 4d^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot n^2 \quad (10.4)$$

Tənlikdən görünür ki, reaksiyanın sürəti qatılığın kvadratı ilə düz mütənasibdir

$$v = kn^2 \quad (10.5)$$

Burada

$$k = 4d^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.6)$$

Aydınır ki,  $k$  sürət sabiti mənasına malikdir. Çünki,  $n=1$  olduqda  $k = v$  olur.  $k$  üçün ifadəni aşağıdakı kimi də yazı bilərik:

$$k = \frac{v}{n^2} = \frac{2Z}{n^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.7)$$

Bu tənliyi  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  tənliyi ilə müqayisə etsək eksponent qarşısı vuruq ( $k_0$ ) üçün alarıq

$$k_0 = \frac{2Z}{n^2} \quad (10.8)$$

Bu tənlikdən eksponent qarşısı vuruğun fiziki mənasını müəyyən edirik. Tənliyə görə  $n=1$  olduqda  $k_0 = 2Z$ . Yəni,  $n=1$  olduqda  $k_0$  ümumi toqquşmalar sayının 2 mislinə bərabər olur.

Göstərdiyimiz kimi, ATN-nin tənliklərinə əsaslanaraq reaksiya sürətini hesablamaq olar. Ən sadə hallarda təcrübi və hesablanmış qiymətlər yaxşı uyğunlaşırlar (məs, hidrogen yodidin sintezi və parçalanması). Ancaq mürəkkəb qaz molekullarının iştirakında və məhlullarda gedən reaksiyalarda təcrübi və hesablanmış qiymətlər arasında fərq böyük olur. Adətən nəzəri hesablanmış qiymətlər təcrübi qiymətlərdən xeyli böyük olur.

Reaksiya sürətinin hesablanmış və təcrübi qiymətlərinin fərqlənməsi aktiv toqquşmada kimyəvi reaksiyanın müəyyən ehtimala malik olduğunu göstərir. Buna görə də fərz edilir ki, fəzada bir-birinə nəzərən əlverişli istiqamətlənmiş aktiv molekulların toqquşması nəticəsində reaksiya baş verir. Toqquşan molekulların reaksiyaya daxil olması üçün onların fəzada əlverişli istiqamətlənməsinin ehtimalı **sterik faktor (və ya entropiya faktoru)** adlanır (P). Bunu nəzərə alaraq (A) tipli bimolekulyar reaksiyanın sürət sabiti üçün (10.7) tənliyindən aşağıdakı ifadəni yazmaqla bilərik ( $n=1$ )

$$k = 2PZ \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.9)$$



bimolekulyar reaksiyasında hər bir toqquşma bir reaksiya doğurduğundan, bu reaksiya üçün

$$k = PZ \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.10)$$

alarıq.

Bu tənliyi loqarifimləyək

$$\ln k = \ln(PZ) - \frac{E}{RT} \quad (10.11)$$

(10.11) ifadəsindən göründüyü kimi,  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığı xəttidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi  $tg\alpha = -\frac{E}{R}$ . Onun qiymətini və verilmiş  $\frac{1}{T}$ -də  $\ln k$  -nin qiymətini bilməklə (10.11) tənliyindən  $\ln(PZ)$  və ya  $PZ$  qiymətini hesablamaq olar. (10.2) tənliyindən  $Z$ -in qiymətini hesablamaqla  $P$ -nin qiymətini tapmaq olar.

Bir çox hallarda reaksiya nəticəsində əmələ gələn aktiv molekul əlavə enerjiden azad ola bilmir və nəticədə başlanğıc molekulara çevrilir. Bu hallarda təcrübi reaksiya sürəti hesablanmış reaksiya sürətindən kiçik olur. Şaxələnməmiş zəncirvari reaksiyalarda təcrübi tapılmış reaksiya sürəti hesablanmış reaksiya sürətindən böyük olur. Verilmiş hər iki halda sterik faktor ( $P$ ) vahiddən fərqli olur. Birinci halda  $P < 1$ , ikinci halda  $P > 1$ .

ATN tənliklərinə daxil olan  $E$  kəmiyyəti Arrhenius tənliyi ilə müəyyənləşən təcrübi (və ya effektiv) aktivləşmə enerjisindən  $E_a$  fərqli olaraq ***həqiqi aktivləşmə enerjisi*** adlanır. Yuxarıdakılardan görünür ki, ATN reaksiya sürətinə temperaturun təsirini düzgün əks etdirir. Ancaq bu nəzəriyyə aktivləşmə enerjisini  $E$  nəzəri hesablaya bilmir. Buna baxmayaraq həqiqi  $E$  və təcrübi  $E_a$  aktivləşmə enerjiləri arasındakı miqdarı əlaqəni müəyyənləşdirə bilər. Bunun üçün (10.6) tənliyini loqarifimləyib, sonra temperatura görə diferensiallayıb və alınan tənliyi Arrhenius tənliyi ilə müqayisə etmək lazımdır. Onda alırıq:

$$E_a = E + \frac{1}{2}RT \quad (10.12)$$

Bildiyimiz kimi,  $E_a = 80 \div 240 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  . 300-1000K temperaturlarda  $\frac{1}{2}RT = 1,2 \div 4,2 \text{ kJ/mol}$  qiyməti arasında dəyişir. Yəni, praktikada əksər hallarda  $\frac{1}{2}RT$  həddini nəzərə almamaq və  $E_a \approx E$  qəbul etmək olar.

\*(10.6) ifadəsi və Arrhenius tənliyindən (8.61) istifadə etməklə (10.12) tənliyini isbat edin.

\*Effektiv toqquşma diametri kimyəvi qarşılıqlı təsirlə nəticələnən toqquşmada iştirak edən toqquşan molekulların mərkəzləri arasındakı ən kiçik məsafədir. Molekullar arasında cəzətmə və itələmə qarşılıqlı təsiri olmadıqda effektiv toqquşma diametri  $d_{12} = \frac{d_1+d_2}{2}$ . Burada  $d_1$  və  $d_2$  – toqquşan molekulların diametrləridir (onun qiyməti digər üsullarla alınan (rentgenoqrafiya, elektronqrafoya və s.) qiymətlərlə üst-üstə düşür).

$$\text{Cəzətmə olduqda } d_{12} > \frac{d_1+d_2}{2}$$

$$\text{İtələmə olduqda } d_{12} < \frac{d_1+d_2}{2}$$

## 10.2. Aktiv kompleks nəzəriyyəsi

Aktiv kompleks (keçid halı) nəzəriyyəsi 1935-ci ildə eyni zamanda Eyriinq, Evans və Polyani tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyənin əsas müddəasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: ***Hər bir kimyəvi proses sonradan reaksiya məhsullarına parçalanan aralıq aktiv kompleks əmələ gəlməsilə gedir.***

Paraqraf 8.8-də elementar  $A \leftrightarrow B$  reaksiyasının necə baş verməsinə baxmışdıq (şəkil 8.10). Göstərmişdik ki, A molekulu reaksiyaya girmək üçün əlavə  $E_a$  enerjisi alaraq aktiv kompleksə  $X^*$  çevrilir, sonra aktiv kompleks məhsulu B əmələ gətirir. B molekulu reaksiyada iştirak etmək üçün isə əlavə  $E'_a$  enerjisi alaraq aktiv kompleksə çevrilir ki, sonra aktiv kompleks məhsulu A əmələ gətirir. Şəkil 8.10-da reaksiyanın koordinatı kimi



kimyəvi rabitənin uzunluğunu götürmək olar. Çünki, A molekulu B molekuluna və ya əksinə çevrilmə baş verdikdə kimyəvi rabitənin uzunluğu qanunauyğun dəyişir.

Aktiv kompleksə sadəcə olaraq aralıq birləşmə kimi baxmaq olmaz. Aktiv kompleks köhnə rabitələrin qırılma, yeni rabitələrin yaranma prosesində olan hissəcikdir (molekuldur). Adi molekul müxtəlif rəqsi hərəkətlər edə bilsə də potensial enerjisi minimum olur (şək. 8.10-da A və ya B kimi). Aktiv kompleks isə maksimal potensial enerjiyə malik olduğundan davamsızdır. Həm düz, həm də əks reaksiya eyni bir aktiv kompleksin yaranması ilə gedir. Ancaq aktiv kompleksdə  $A \rightarrow B$  reaksiyasında qırılma (yaranma) prosesində olan rabitələr  $B \rightarrow A$  reaksiyasında yaranma (qırılma) prosesində olurlar.

Atomun ikiatomlu molekulla kimyəvi qarşılıqlı təsirinə ( $AB + D \rightarrow A + BD$ ) baxaq. Aktiv kompleks nəzəriyyəsinə görə AB və D hissəcikləri arasında reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiyanın baş verməsi üçün qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər elə bir aralıq halından keçməlidirlər ki, A və B atomları arasındakı məsafə B və D atomları arasındakı məsafə ilə eyni ölçüdə olsun. D atomunun AB molekulu ilə yaxınlaşması üçün müəyyən enerji sərf olunmalıdır ki, bu enerji  $A - B$  rabitəsinin zəifləməsinə (sonradan qırılmasına) sərf olunur. Hesablama göstərir ki, D atomu  $A - B$  rabitə xətti boyunca hərəkət etdikdə ən az enerji sərf olunur.

D atomu AB molekuluna yaxınlaşdıqda B və D arasında məsafə kiçilir və bu atomlar arasında rabitə formalaşmağa, A və B atomları arasındakı A-B rabitəsi zəifləməyə başlayır. Müəyyən anda *keçid halı* və ya *aktiv kompleks*  $(A \cdots B \cdots D)^*$  yaranır.

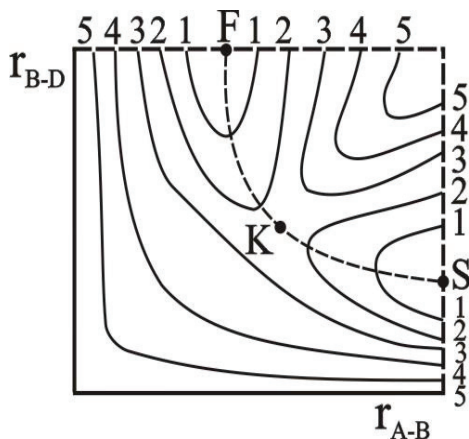
Sonra B-D məsafəsi daha da kiçilir, A-B məsafəsi böyüyür. Nəticədə aktiv kompleks məhsullara parçalanır.

Aktiv kompleksin yaranmasına sərf olunan enerji **aktivləşmə enerjisi** adlanır. Kimyəvi reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin müvafiq molekullarda rabitə enerjisindən xeyli kiçik olması faktı reaksiya gedişində aralıq mərhələdə köhnə rabitələrin tam qırılmadan aktiv kompleksin yaranması haqqında təsəvvürləri təsdiq edir.

Göstərilən sistemin potensial enerjisi  $r_{A-B}$  və  $r_{B-D}$  məsafələri dəyişdikcə dəyişir. Ona görə də aktiv kompleks nəzəriyyəsində ilk addım sistemin enerjisinin atomlararası məsafədən asılı olaraq hesablanmasıdır. Bu halda enerji iki dəyişənin funksiyası olduğundan fəzada səth kimi təsvir olunur. Müstəvi üzərində bərabər potensial enerjili xətlər (izopotensial əyrilər) xətlər şəklində təsvir olunur (şəkil 10.1).

Şəkildə ordinat oxunda B və D atomları arasında məsafə, absis oxunda A və B atomları arasında məsafə göstərilib. Qrafikdə hər hansı bir nöqtəyə (fiqurativ nöqtə) A, B və D arasında müəyyən məsafə uyğun gəlir. Bütöv xətlər *izopotensial əyrilərdilər*, bu xətlər üzərində sistemin enerjisi eynidir. 1,2,3,4,5 əyrilərinə uyğun gələn  $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$  enerjiləri üçün  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4 < E_5$ . F nöqtəsi sistemin başlanğıc halına uyğundur. Bu halda sistemin enerjisi mümkün hallardan ən minimalıdır və  $E_F < E_1$ . S nöqtəsi sistemin son (A+BD) halına uyğundur. Bu halda da sistemin enerjisi mümkün halların içərisində ən minimalına malikdir. Yəni də  $E_S < E_1$ . Qırıq xətt sistemin ilkin haldan son hala keçdiyi yolu göstərir və adətən **reaksiyanın yolu** (reaksiyanın koordinatı) adlanır. Göründüyü kimi, sistem mümkün hallardan ən az enerjiyə malik yolla məhsula çevrilir. Bu yolda maksimal enerji K nöqtəsinə uyğundur. K nöqtəsi **aralıq kompleksə uyğun hal**

göstərir. Aydındır ki, başlanğıc maddələrin məhsula çevrilməsi üçün sistem K halının enerjisini əldə etməlidir.  $E_K - E_F$  (yəni sistemin əldə etməli olduğu əlavə enerji) **bu reaksiyanın aktivləşmə enerjisidir**. Reaksiya nəticəsində müşahidə olunan enerji effekti  $E_S - E_F$  olur.



Şəkil 10.1.  $A-B-D$  sistemində potensial enerji səthinin proyeksiyası

Şəkildə sistemin enerjisinin  $r_{A-B}$  və  $r_{B-D}$  məsafələrindən asılılığı göstərildiyindən FKS qırıq xətti sistemin enerjisinin reaksiya yolundan asılılığını göstərir. Bu asılılığın qrafiki şəkil 8.10-na anolojiçdir.

Aktiv kompleks nəzəriyyəsində reaksiyanın sürət sabiti aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (10.14)$$

Buradan  $\chi$ - keçid və ya *transmission əmsal* adlanır və aktiv kompleksin məhsula çevrilmə ehtimalını xarakterizə edir. Yəni,

aktiv kompleksin  $\chi$ -hissəsi KS əyrisi üzrə məhsula çevrilir.  $1 - \chi$  hissəsi KF əyrisi üzrə başlanğıc maddələrə çevrilir. Burada  $k$ -Bolsman,  $h$ -Plank sabitləridir.  $\frac{kT}{h}$  - vuruğu tezlik ölçüsünə ( $\text{san}^{-1}$ ) malikdir və aktiv kompleksin məhsula çevrilmə sürətini xarakterizə edir.

Əgər (10.14) tənliyini Arrenius tənliyi (8.63) ilə müqayisə etsək  $\Delta H^*$  -un aktivləşmə enerjisinə uyğun olduğunu görürük ((10.14) və Arrenius tənliklərindən istifadə etməklə göstərmək olar ki,  $\Delta H^* = E_a - RT$ ). Buna analogi olaraq  $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$  entropiya vuruğu və  $\Delta S^*$  -aktivləşmə entropiyası adlanır. Əksər reaksiyalar üçün  $\chi = 1$ . Onda  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığından istifadə etməklə aktivləşmə entropiyasının qiymətini hesablamaq olar. Digər tərəfdən aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə görə  $k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  olduğundan buradakı P-sterik faktor aktiv kompleks nəzəriyyəsidəki entropiya vuruğu ilə əlaqələndirilir.

(10.14) tənliyindən görüldüyü kimi, aktiv kompleks nəzəriyyəsinə görə reaksiyanın sürəti yalnız aktivləşmə enerjisindən deyil, həm də aktivləşmə entropiyasından asılı olur. Ona görə də bu nəzəriyyə aktivləşmə enerjisi eyni olan reaksiyaların müxtəlif sürətlə getməsinə izah edə bilir. Belə reaksiyalarda aktivləşmə entropiyası böyük olan reaksiyalar sürətli baş verirlər. Aktivləşmə entropiyasına görə reaksiyalar 3 qrupa bölünürlər:

- 1) Sürətli reaksiyalar  $\Delta S^* \gg 0$ ,  $P > 1$ ;
- 2) Normal reaksiyalar  $\Delta S^* = 0$ ,  $P = 1$ ;
- 3) Yavaş reaksiyalar  $\Delta S^* \ll 0$ ,  $P < 1$ .

\*Nəzəri  $\Delta H^*$  və effektiv  $E_a$  aktivləşmə enerjiləri arasında əlaqəni müəyyən edək. (10.14) tənliyində  $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$  və  $\Delta G^* = -RT \ln K_p^*$  ifadələrini nəzərə alsaq, alarıq

$$k = \chi \cdot \frac{kT}{h} \cdot K_p^* \quad (10.15)$$

Burada  $K_p^*$  – başlanğıc maddələrin aktiv komplekslə tarazlıq sabitidir. Tənliyi loqarifmləyib, temperatura görə diferensiallayaq

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_p^*}{dT}$$

Sonuncu ifadədə reaksiyanın izobar (7.46) tənliyini nəzərə alaq

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^*}{RT^2}$$

Bu tənliyi Arrenius tənliyi (8.63) ilə müqayisə etsək, alırıq

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (10.16)$$

RT kəmiyyətinin qiyməti  $E_a$  ilə müqayisədə xeyli kiçik olduğundan nəzəri və effektiv aktivləşmə enerjiləri arasındakı fərqi adətən nəzərə almırlar.

\*Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinin (10.10) tənliyi ilə aktiv kompleks nəzəriyyəsinin (10.14) tənliyinin müqayisəsindən alınır ki, sterik faktor (əmsal) P aktivləşmə entropiyası ilə müəyyənləşir.

Aktivləşmə entropiyası öz növbəsində başlanğıc molekul və aktiv kompleksin quruluşu ilə sıx əlaqəlidir. Məs., mürəkkəb molekulun dağılması və nisbətən sadə quruluşlu aktiv kompleksin əmələ gəlməsi sistemdə “nizamsızlığı” artırır və entropiyanın artması ilə müşayiət olunur.

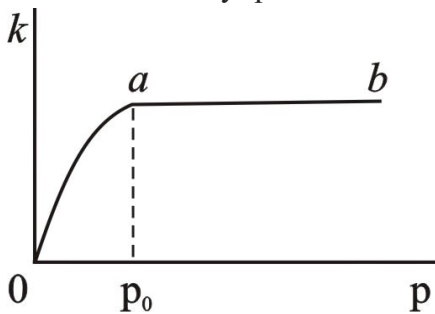
Reaksiya sürətinin yalnız aktivləşmə enerjisindən deyil, həmçinin aktivləşmə entropiyasından asılı olması aktivləşmə enerjisi az olan yavaş sürətli reaksiyaların, aktivləşmə enerjisi böyük olan sürətli reaksiyaların, aktivləşmə enerjisi eyni olub sürətləri fərqlənən reaksiyaların mövcudluğunu izah etməyə imkan verir.

Aktiv kompleks nəzəriyyəsində istifadə olunan adiabatik yaxınlaşmada yalnız atom nüvələrinin hərəkətinə baxılır, elektronların hərəkətinə baxılmır. Bütövlükdə sistemin elektron halı dəyişməz qəbul edilir. Bu ehtimal hal-hazırda kvant mexanikası baxımından dəqiqləşdirilir. Hesab olunur ki, adiabatik reaksiyada müəyyən uyğunluq olmalıdır, yəni, başlanğıc maddə və məhsul molekullarının elektron halları arasında korrelyasiya olmalıdır. Bu, həmçinin molekulyar-elektron orbitalların simmetriya xassələrinə də aiddir.

Vudvord və Hofman *molekulyar orbitalların simmetriyasının saxlanması qanununu* vermişlər: *başlanğıc maddə molekullarında qırılan kimyəvi rabitələri əmələ gətirən molekulyar orbitalların simmetriyası reaksiya məhsullarının molekulyar orbitallarının simmetriyasına uyğun olmalıdır.* Bu qayda aktiv kompleksdəki kimyəvi rabitələrə də şamil edilir.

### 10.3. Monomolekulyar reaksiyaların bimolekulyar aktivləşmə mexanizmi

Monolekulyar reaksiyaların elementar aktında bir molekul iştirak edir. Çoxlu sayda monomolekulyar reaksiya məlumdur. Adətən monomolekulyar reaksiyalarda nisbətən yüksək təzyiqdə reaksiya bir tərtibli olur və reaksiyanın təcrübi sürət sabiti təzyiqdən asılı olmur. Kiçik təzyiqlərdə reaksiya iki tərtibli olur və təcrübi sürət sabiti təzyiqdən asılı olur.



**Şəkil 10.2.** Monomolekulyar reaksiyanın sürət sabitinin təzyiqdən asılılığı

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə görə, yalnız aktiv hissəciklərin toqquşması reaksiya doğurduğundan monomolekulyar reaksiyaların sürəti qatılığın kvadratı ilə mütənasib olmalı idi. Çünki, toqquşmaların sayı qatılığın kvadratına mütənasibdir. Yəni, monomolekulyar reaksiyalar iki tərtibli olmalı idilər. Ancaq monomolekulyar reaksiyalar birtərtibli (kəsr tərtibli) də ola bilərlər və reaksiyanın tərtibi təzyiq (qatılıq) dəyişdikdə dəyişə bilər. Monomolekulyar reaksiyaların aktivləşmə mexanizmini və bu reaksiyaların kinetikasını Lindemanın monomolekulyar reaksiyaların bimolekulyar aktivləşmə mexanizmi izah edir. Bu nəzəriyyəyə görə

$A \rightarrow \text{reaksiya məhsulu}$ 

reaksiyasında əvvəlcə A molekulları toqquşaraq aktiv  $A^*$  molekulları əmələ gətirirlər



Bu reaksiyanın sürəti

$$v_{akt} = k_1 \cdot [A]^2 \quad (10.18)$$

[A]- A maddəsinin qatılığını göstərir.

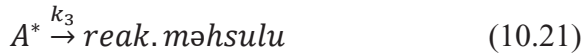
Alınmış aktiv  $A^*$  molekulları digər molekullarla toqquşaraq dezaktivləşə (aktivliyini itirə) bilər



Dezaktivləşmə sürəti

$$v_{dezak} = k_2[A] \cdot [A^*] \quad (10.20)$$

Həmçinin aktiv  $A^*$  molekulları məhsula çevrilə bilirlər



Bu reaksiyanın sürəti

$$v_{reak} = k_3 \cdot [A^*] \quad (10.22)$$

Aydındır ki, aktiv  $A^*$  molekullarının qatılığının dəyişmə sürəti

$$\frac{d[A^*]}{dt} = v_{akt} - v_{dezak} - v_{reak} = k_1[A]^2 - k_2[A][A^*] - k_3[A^*]$$

Stasionar tarazlıq yarandıqda  $A^*$  qatılığı sabit qaldığından  $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$  olur. Onda yuxarıdakı tənlikdən alarıq

$$k_1[A]^2 - k_2[A][A^*] - k_3[A^*] = 0$$

Buradan

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (10.23)$$

Bu ifadəni reaksiyanın sürətini müəyyən edən (10.22) tənliyində yazsaq reaksiya sürəti üçün aşağıdakı ifadəni alarıq

$$v_{reak} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (10.24)$$

Təzyiqin kiçik qiymətlərində  $k_2 [A] \ll k_3$  olduğundan (10.24) tənliyindən

$$v_{reak} = \frac{k_2 k_1}{k_3} [A]^2 = k_1 [A]^2 \quad (10.25)$$

alınır, yəni reaksiya iki tərtibli reaksiyaların kinetik tənliyinə tabe olur. Təzyiqin böyük qiymətlərində  $k_2 [A] \gg k_3$  olur və (10.24) tənliyindən

$$v_{reak} = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A] = k [A] \quad (10.26)$$

$k$ - təcrübi sürət sabitidir. Yəni, reaksiya bir tərtibli olur.

Təzyiqin dəyişməsi ilə monomolekulyar reaksiyalarda tərtibin dəyişməsinə belə də izah etmək olar: təzyiqin böyük qiymətlərində toqquşmaların sayı çox olduğundan toqquşmalar arası müddət aktiv  $A^*$  molekulunun yaşama müddətindən kiçik olur. Nəticədə reaksiya zamanı  $A^*$  praktiki sabit qatılığa malik olur. Bu halda (10.21) reaksiyası yavaş mərhələ olduğundan reaksiya bir tərtibli olur. Təzyiqin kiçik qiymətlərində toqquşmalar arası müddət aktiv  $A^*$ -un yaşama müddətindən böyük olur. Ona görə də alınan  $A^*$  molekulları asanlıqla məhsula çevrilir.  $A^*$  molekullarının alınma sürəti (10.17) tənliyi ilə müəyyənləşdiyindən (bu mərhələ ən yavaş mərhələdir) reaksiya iki tərtibli olur.

Monomolekulyar reaksiyalarda təcrübi sürət sabitinin təzyiqdən asılılığını araşdırmaq. Monomolekulyar reaksiya üçün reaksiyanın təcrübi sürəti

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (10.27)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada  $k$ -təcrübi sürət sabitidir. (10.24) və (10.27) tənliklərinin müqayisəsindən alırıq

$$k = \frac{k_3 k_1}{k_2 [A] + k_3} [A] \quad (10.28)$$



Təzyiqin kiçik qiymətlərində  $k_2[A] \ll k_3$  olduğundan

$$k = \frac{k_3 k_1}{k_3} [A] = k_1 [A] \quad (10.29)$$

olur. Başqa sözlə sürət sabiti təzyiqdən asılı olur. Təzyiqin böyük qiymətlərində ( $k_2[A] \gg k_3$ )

$$k = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_2 [A]} = \frac{k_3 k_1}{k_2} \quad (10.30)$$

Yəni, sürət sabiti sabit olub təzyiqdən asılı olmur.

Qeyd edək ki, monomolekulyar reaksiyalarda aşağı təzyiqlərdə reaksiya iki tərtibli olduqda reaksiyaya inert qazın əlavə olunması reaksiyanı bir tərtibli edir. Bu onu göstərir ki, inert qaz molekulları reaksiyada iştirak edən molekulların aktivləşmə və dezaktivləşməsində iştirak edir. Həmçinin buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, monomolekulyar reaksiyanın hansı kinetik tənliliklə (1 və ya 2 tərtibli) baş verməsi verilmiş qazın parsial təzyiqindən deyil, sistemin ümumi təzyiqindən asılıdır.

#### 10.4. Məhlullarda gedən reaksiyalar. Duz effektləri

Qazlarda gedən reaksiyalardan fərqli olaraq maye məhlullarda baş verən kimyəvi reaksiyanın nəzəri izahı xeyli çətindir. Bu onunla izah olunur ki, məhlullarda molekullar birbirlərinə yaxın yerləşdiklərindən reagent molekullarının bir-biri ilə, həmçinin onlarla həlledici molekulları və reaksiyada iştirak etməyən kənar maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrinin zəif olmasını və ya heç olmamasını qəbul etmək olmaz. Ona görə də məhlullarda baş verən müxtəlif növ reaksiyaların sürətlərinin təcrübədə müşahidə olunan qanunauyğuluqları qazlarda baş verən reaksiyaların qanunauyğunluqlarından fərqlənir. Məhlulda baş verən reaksiyalarda həlledici reaksiya sürətinə güclü təsir edir. Kənar

maddələr reaksiya sürətini artırır, azalda və ya təsir etməyə bilər. Məhlullarda baş verən reaksiyanın sürəti aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsində hesablanmış qiymətdən əsaslı fərqlənə bilər. Məs: sterik əmsal vahiddən çox kiçik və ya vahiddən çox böyük ola bilər. Məhlullarda baş verən reaksiyalarda başlanğıc maddə molekulları və aktiv kompleks solvatlaşır. Reaksiyanın baş vermə sürəti onların solvatlaşma dərəcəsiindən asılı olur. Əgər başlanğıc maddə molekulları aralıq kompleksə nəzərən güclü solvatlaşsın, bu halda reaksiyanın aktivləşmə enerjisi böyük, reaksiya sürəti kiçik olur. Əksinə aktiv kompleks başlanğıc maddəyə nəzərən güclü solvatlaşsın onda aktivləşmə enerjisi kiçik, reaksiya sürəti böyük olur. Məhlulda baş verən reaksiyaları aşağıdakı qruplara bölünür

1. Ani reaksiyalar (sterik faktor  $P \rightarrow \infty$ )

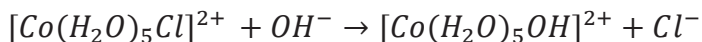
Bunlara misal olaraq ionlar arasında gedən reaksiyaları göstərmək olar.



Bu reaksiyalarda hər bir toqquşma effektiv olur. Aktivləşmə enerjisi sıfıra yaxın olur. Bu halda mürəkkəb ionlarda kovalent rabitələrin qırılması baş vermir. Bu reaksiyalar adətən ionların diffuziya sürəti və qarışma sürəti ilə hüdudlanır.

2. Sürətli reaksiyalar ( $10^3 < P < 10^8$ )

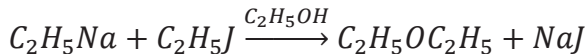
Bu reaksiyalarda mürəkkəb ionlarda bəzi kovalent rabitələrin dəyişməsi baş verir.



Sürətli reaksiyaların sürətinin qiyməti aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsində hesablanmış qiymətdən böyük olur.

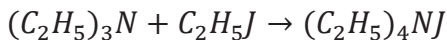
3. Normal reaksiyalar ( $10^{-3} < P < 10^3$ )

Bu reaksiyalar üçün reaksiya sürətinin təcrübi qiyməti aktiv toqquşmalar nəzəriyyədən alınan qiymətlərlə üst-üstə düşür.



Bu reaksiya üçün məhlullarda hesablanmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti həmin reaksiyanın qaz fazasındakı aktivləşmə enerjilərindən kiçik olur.

4. Yavaş gedən reaksiyalar ( $10^{-11} < p < 10^{-3}$ ) (Mənşətkin reaksiyaları). Məs.,



Yavaş gedən reaksiyaların sürətlərinin təcrübi qiymətləri aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsiindən hesablanmış qiymətlərdən kiçik olur. Təcrübələr göstərir ki, məhlulda baş verən reaksiyaların sürəti həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan və kimyəvi aktivliyindən də asılı olur.

Qaz fazada və məhlullarda baş verən reaksiyalar arasında mühüm fərqlərdən biri də odur ki, qaz fazada baş verən reaksiyalarda praktik olaraq ionlar olmadığı halda maye məhlullarda adətən ionlar iştirak edirlər. Mayelərdə ionlar solvatlaşmışlar və əsasən verilmiş yüklü ion əks yüklü ionla əhatə olunmuşdur. Ona görə də mayelərdə reaksiyanın sürətinə mühitin dielektrik sabiti, həmçinin məhlulda olan ancaq reaksiyada iştirak etməyən ionların təbiəti və qatılığının dəyişməsi də əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir.

Məlumdur ki, real ( $k$ ) və ideal ( $k_0$ ) sistemlərdə A və B hissəcikləri arasında baş verən reaksiyanın sürət sabitinin məhlulun ion qüvvəsindən ( $I$ ) asılılığı Brensted-Byerrum tənliyi ilə müəyyənləşir:

$$\ln \frac{k}{k_0} = 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (10.31)$$

Burada  $z_A$  və  $z_B$  A və B hissəciklərinin yüküdür. Tənlikdən görünür ki, məhlulun ion qüvvəsinin artması eyni işarəli ionlar arasında reaksiyanı sürətləndirir ( $z_A z_B > 0$ ); müxtəlif işarəli

ionlar arasında reaksiyanı yavaşdır ( $z_A z_B < 0$ ); yüksüz hissəciklərin iştirak etdiyi reaksiyalarda sürətə təsir göstərmir.

Məhlulun ion qüvvəsi yalnız reaksiyada iştirak edən ionların deyil, məhlulda olan bütün ionların qatılığından asılıdır. Ona görə də məhlula kənar elektrolit əlavə etdikdə məhlulun ion qüvvəsi artdığından reaksiya sürəti dəyişə bilər. Kənar elektrolit əlavə etdikdə məhlulun ion qüvvəsinin dəyişməsi nəticəsində reaksiya sürətinin dəyişməsi **birinci düz effekti** adlanır. Məs., sirkə turşusu iştirakında şəkər qamışının inversiya sürəti məhlula NaCl əlavə etdikdə artır.

Elektrolit əlavə olunduqda reagentlərin qatılığının dəyişməsi nəticəsində reaksiya sürətinin dəyişməsi **ikinci düz effekti** adlanır. Məs., AB maddəsi məhlulda natamam elektrolitik dissosiasiya  $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$  edirsə, məhlula  $B^-$  ionu əmələ gətirən maddə əlavə olunması  $A^+$  ionunun qatılığını azaldır, dissosiasiya etməmiş AB molekullarının qatılığını isə artırır. Əgər reaksiyada reagent dissosiasiya etməmiş AB-dirsə, onda onun qatılığı artdığından reaksiyanın sürəti də artacaq.

\*Aktiv kompleks nəzəriyyəsinin məhlullarda baş verən reaksiyalara tətbiqinə baxaq. Ümumiyyətlə, bu reaksiyalar da müəyyən aktiv kompleksin alınması ilə getməlidirlər. Ancaq, həlledici ilə qarşılıqlı təsir mövcud olduğundan aktiv kompleks anlayışı mürəkkələşir. Digər tərəfdən aktiv kompleks nəzəriyyəsinin əsas tənliləri qazlar üçün əsaslandırılmış statistik qanunlar əsasında alınmışdır. Hal-hazırda mayələrin statistik nəzəriyyəsi kimyəvi reaksiyaların kinetik hesablamalarında uğurla tətbiq ediləcək səviyyədə deyil. Ona görə də aktiv kompleks nəzəriyyəsinin məhlullarda baş verən reaksiyalara tətbiqi vəsfi xarakter daşıyır və nəzəriyyə əsasən termodinamik aspektdə tətbiq olunur.

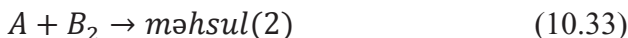
\*Qaz fazada baş verən reaksiyaların kinetikasi maye fazada baş verən reaksiyaların kinetikasından əsaslı fərqlənir. Qaz fazada molekullar bir-biri ilə sərbəst toqquşurlar. Molekulların sərbəst gediş məsafəsi (molekulun iki toqquşması arasındakı məsafə) onların diametrlərindən xeyli böyük olduğundan toqquşan iki molekulun yenidən toqquşması ehtimalı çox kiçik olur. Maye

fazada iki molekul ardıcıl toqquşmalara məruz qala bilər. Çünki, həmin molekulları əhatə edən digər molekullar (məhlulda həllolan maddə molekulları adətən həlledici molekulları ilə əhatə olunurlar) bu molekullar ətrafında “qəfəs” əmələ gətirməyə çalışırlar. Nəticədə “qəfəs”də olan molekullar bir-birindən çox uzaqlaşa bilmirlər. İki molekulun ardıcıl toqquşmaları məcmusu toqquşmalar kompleksi adlanır. “Qəfəs effektinin” olması nəticəsində kompleksdə iştirak edən iki reaksiya qabiliyyətli molekul bir-biri ilə kifayət sayda toqquşa bilər ki, bu da reaksiyanın baş vermə ehtimalını artırır. Sulu məhlullar üçün aparılan qiymətləndirmələr göstərir ki, iki qarşılıqlı təsirdə olmayan molekulun bir “qəfəs”də yaşama müddəti təqribən  $10^{-12} - 10^{-11}$  saniyədir. Bu müddətdə bu molekullar bir-biri ilə  $10 - 10^5$  dəfə toqquşurlar. Əgər bu sayda toqquşmalar reaksiyanın baş verməsi üçün kifayət edirsə, onda bu reaksiyanın sürəti maddə daşınması (məs.. diffuziya) mərhələsi ilə məhdudlaşacaq.

Yavaş reaksiyaların qaz fazaya nəzərən maye fazada daha sürətli getməsinə “qəfəs” effekti izah edir

### 10.5. Əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar. Kimyəvi induksiya

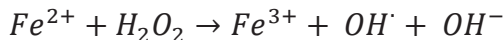
Əlaqəli reaksiyalar geniş yayılmışdır. Onları Şilov ətraflı öyrənmiş, bu proseslərin kinetikasının xüsusiyyətlərini müəyyən etmişdir. Sistemdə özbaşına baş verən reaksiya digər özbaşına baş verməyən reaksiyanın getməsinə səbəb olursa, belə reaksiyalara *əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar* deyilir. Bir reaksiyanın digər reaksiyanın getməsinə səbəb olmasına *kimyəvi induksiya* deyilir. Qəbul edək ki, sistemdə aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



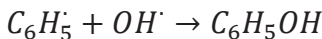
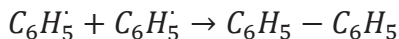
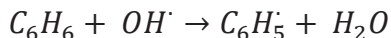
Birinci reaksiya özbaşına gedə bilər, ikinci reaksiya özbaşına getmir. Birinci reaksiyanın getməsi ikinci reaksiyanı doğurur. İkinci reaksiya yalnız birinci reaksiya baş verdikdə gedir. Ona görə də bu reaksiyalar əlaqəli reaksiyalar olurlar. Məs., benzol sulu məhlulda hidrogen-peroksid təsirindən oksidləşmir. Lakin, dəmir(2+) ionları hidrogen-peroksid təsirindən oksidləşir. Benzol + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminə dəmir(2+) əlavə etdikdə hər iki reaksiya baş

verir. Yəni,  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow məhsul$  reaksiyası  $C_6H_6 + H_2O_2 \rightarrow məhsul$  reaksiyasını induksiya edir.

Baxılan reaksiyada dəmir(2+)  $H_2O_2$  ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aktiv  $OH\cdot$  radikalları əmələ gətirir:

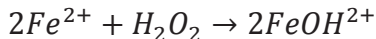


Alınmış  $OH\cdot$  radikalı benzolla qarşılıqlı təsirdə olub  $C_6H_5\cdot$  (fenil) radikalı əmələ gətirir ki, sonradan fenil radikalı digər fenil radikalı ilə difenil,  $OH\cdot$  radikalı ilə fenol əmələ gətirir:



Deməli, qoşulmanın mahiyyəti hər iki prosədə iştirak edən aktiv  $OH\cdot$  radikallarının əmələ gəlməsidir.

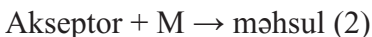
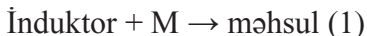
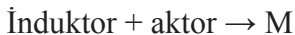
Qeyd edək ki, qoşulmuş reaksiyada birinci, yəni özbaşına baş verən reaksiya həmişə termodinamik mümkün olur.



İkinci, yəni induksiya olunan reaksiya adətən termodinamik mümkün olmur. Ancaq, birinci reaksiyanın getməsi ikinci reaksiyanı termodinamik mümkün edir. Yəni, bu halda  $C_6H_6 + H_2O_2 \rightarrow məhsul$  reaksiyası termodinamik mümkün deyil,  $C_6H_5\cdot + OH\cdot \rightarrow məhsul$  reaksiyası termodinamik mümkündür.

Başlanğıc maddələrin biri ilə reaksiyaya girən və digər başlanğıc maddənin reaksiyaya girməsinə səbəb olan maddə **induktor**, induktorla reaksiyaya girib aktiv hissəcik əmələ gətirən başlanğıc maddə **aktor** adlanır. Aktorla yalnız kimyəvi induksiya olduqda reaksiyaya daxil olan başlanğıc maddə **akseptor** adlanır. Başqa sözlə, hər iki reaksiyada iştirak edən maddə **aktor**; aktorla asanlıqla reaksiyaya girən və digər reaksiyanın getməsinə səbəb olan maddə **induktor**; aktorla yalnız kimyəvi induksiya olduqda reaksiyaya girən başlanğıc maddə **akseptor** adlanır. Bizim

misalda  $Fe^{2+}$  induktor,  $H_2O_2$  aktor,  $C_6H_6$  isə akseptordur. Əgər aralıq hissəciyi M ilə işarə etsək, onda əlaqəli reaksiyanı aşağıdakı ümumi şəkildə göstərə bilərik:



Katalizatorndan fərqi olaraq induktor reaksiya zamanı sərflənir. Həmçinin katalizatorndan fərqli olaraq induktor termodinamik mümkün olmayan reaksiyanın baş verməsinə səbəb ola bilər. Məs., (10.32) reaksiyası üçün həmişə Gibbs enerjisinin dəyişməsi  $\Delta G_1 < 0$  olur, (10.33) reaksiyası üçün isə  $\Delta G_2 > 0$  da ola bilər. Ancaq, qoşulmuş reaksiyalarda həmişə Gibbs enerjisinin ümumi dəyişməsi  $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$  olur. Ona görə də bu reaksiyalar özbaşına baş verirlər..

Kimyəvi induksiya miqdarı olaraq *induksiya faktoru*  $\Phi$  ilə xarakterizə olunur. *İnduksiya faktoru akseptorun sərflənmə sürətinin induktorun sərflənmə sürətinə olan nisbətində bərabərdir.*

$$\Phi = \frac{v_{aks}}{v_{ind}} \quad (10.34)$$

Əlaqəli reaksiyaların kinetikasi mürəkkəbdir. Bizim kursda baxılmır.

\*İnduksiyanın katalizə keçdiyi reaksiyalar da məlumdur. Misal olaraq Şilovun öyrəndiyi  $Fe^{3+}$  və  $Fe^{2+}$  ionları iştirakında natrium tiosulfatın kalium persulfat təsirindən natrium tetrionata oksidləşməsi reaksiyasını göstərmək olar.  $Fe^{3+}$  ionları iştirakında reaksiya katalitikdir və reaksiya sürəti  $Fe^{3+}$  ionları qatılığına düz mütənasibdir. Şilov turşu və ya natrium flüorid əlavə etməklə katalizi dayandırmış və göstərmişdir ki, bir  $Fe^{2+}$  ionu bir tiosulfat molekulunu oksidləşdirir. Deməli, tiosulfat və  $Fe^{2+}$  ionlarının qoşulmuş oksidləşməsi baş verir ki, yaranan  $Fe^{3+}$  ionları katalizator olurlar.

## XI FƏSİL. ZƏNCİRVARİ VƏ FOTOKİMYƏVİ REAKSIYALAR

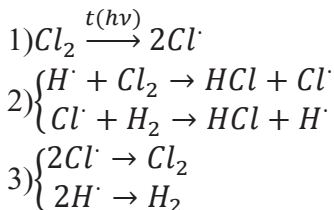
Zəncirvari və fotokimyəvi reaksiyalar mürəkkəb homogen reaksiyalara aiddirlər. Bu reaksiyalar özünəməxsus xüsusiyyətlərə malik olduqlarından onlara ayrılıqda baxmaq məqsədəuyğundur.

### 11.1. Zəncirvari reaksiyalar kinetikasının əsas anlayışları

Təcrübi müəyyən edilmişdir, bir çox kimyəvi reaksiyalar aşağıdakı ardıcılıqla baş verirlər. Əvvəlcə sistemdə sərbəst valentliyi olan və buna görə də yüksək reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malik olan atom və radikallardan ibarət aktiv hissəciklər əmələ gəlirlər. Aktiv hissəciklər reaksiyaya daxil olaraq yenidən aktiv hissəciklər əmələ gətirirlər. Periodik təkrarlanan belə reaksiyalar ardıcılığı ***zəncirvari reaksiya*** adlanır. Zəncirvari reaksiyalar təbiətdə geniş yayılmışlar. Misal olaraq yanma, fotokimyəvi, nüvə reaksiyalarını və s. göstərmək olar.

Zəncirvari reaksiyaların *əsas xüsusiyyətlərindən biri* müxtəlif mərhələdə gedən reaksiyaların bir-birindən asılı olmasıdır. Zəncirvari reaksiyalar üçün üç mərhələ xarakterdir: **1) zəncirin yaranması; 2) zəncirin inkişafı; 3) zəncirin qırılması.**

Hidrogen xloridin bəsit maddələrdən sintezi reaksiyasında həmin mərhələlər aşağıdakı kimi olur:



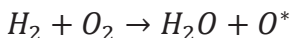


Valentlik baxımından doymuş molekulardan doymamış aktiv hissəciklərin əmələ gəlmə prosesi ***zəncirin yaranması mərhələsi*** adlanır. Verilmiş misalda zəncirin yaranması mərhələsi istilik, işıq, radioaktiv süalanma və ya sistemə Na atomları əlavə etdikdə baş verir ( $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl'$ ).

Zəncirin yaranması prosesində qabın divarları da katalizator rolunu oynaya bilər. Bəzi hallarda zəncirin yaranması sensibilizasiya ilə əlaqədar ola bilər. Deməli, zəncirin yaranması müxtəlif üsullarla həyata keçirilə bilər.

Zəncirvari reaksiyalarda sərbəst valentin saxlanması ilə başlanğıc maddələrdən reaksiya məhsullarının alınma mərhələsi ***zəncirin inkişaf mərhələsi*** adlanır. Zəncirvari reaksiyalarda inkişaf mərhələsi adətən iki və ya daha çox elementar mərhələdən təşkil olunur. Bu zaman sadə (şaxələnməyən) və şaxələnən zəncirvari reaksiyalar fərqləndirilir. Əgər elementar mərhələdə bir aktiv mərkəzdən bir aktiv mərkəz alınarsa belə reaksiyalar ***şaxələnməyən***, bir aktiv mərkəzdən bir neçə aktiv mərkəz əmələ gələrsə, belə reaksiyalar ***şaxələnən zəncirvari reaksiyalar*** adlanırlar.

Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyaya misal olaraq yuxarıda verilən hidrogen və xlorid hidrogen-xloridin alınmasını misal göstərmək olar. Şaxələnən zəncirvari reaksiyaya hidrogenin oksigəndə yanmasını misal göstərmək olar. Bu reaksiyada zəncirin yaranması

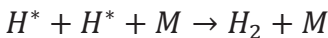


reaksiyası üzrə, zəncirin inkişafı isə aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir:

- 1)  $O^* + H_2 \rightarrow OH^* + H^*$ ;
- 2)  $OH^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$ ;
- 3)  $H^* + O_2 \rightarrow OH^* + O^*$

Bu reaksiya mürəkkəbdir, başqa sxemlərlə də baş verə bilər. Yuxarı indeksdə ulduz işarəsi hissəciyin aktiv olduğunu göstərir. Göründüyü kimi, (1) və (3) mərhələlərində reaksiya şaxələndir. (2) mərhələsində isə şaxələnməyəndir.

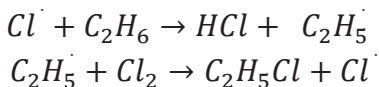
Aktiv mərkəzlərin məhv, yəni yox olma mərhələsi ***zəncirin qırılma mərhələsi*** adlanır. Radikal və atomların rekombinasiyası nəticəsində molekul əmələ gəldikdə həmin molekulun enerjisi rabitəni qırmaq üçün lazım olan enerjiden böyük olur. Ona görə də reaksiya qabının həcmində rekombinasiyanın bimolekulyar reaksiya üzrə baş verməsi mümkün olmur. Əlavə enerjinin molekuldan ayrılması üçün toqquşmada üçüncü hissəsik iştirak etməlidir. Məs., hidrogen-xloridin sintezi reaksiyası üçün



M üçüncü hissəcikdir və əlavə enerjini qəbul edir. Zəncirin qırılması aşağı təzyiqdə qabın divarlarında da mümkündür. Bu halda aktiv hissəcik qabın divarında adsorbsiya olunur və qabın divarına yaxınlaşan digər aktiv hissəciklə rekombinasiyaya uğrayır. Bu halda əlavə enerji qabın divarlarına verilir.

Zəncirvari reaksiya üçün *mühüm xüsusiyyətlərdən biri də reaksiyaya sürətinin müxtəlif aşqarlardan asılı olmasıdır*. Məs.,  $H_2 + Cl_2$  qarışığına 1 %  $O_2$  əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti 1000 dəfə zəifləyir. Reaksiyanın sürətini azaldan aşqarlara ***inhibitorlar*** deyilir. Bəzi hallarda aşqarın əlavə olunması reaksiya sürətini artırır. Məs.,  $H_2 + Cl_2$  qarışığına su buxarı əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti artır. Aşqarlar inisiator təsiri də göstərə bilər. Məs., xlorprenə benzoilperoksid əlavə etdikdə benzoilperoksid inisiator rolunu oynayır. Bu halda xlorprenin polimerləşməsi zəncirvari reaksiyası üzrə sərbəst radikallar iştirakı ilə baş verir. Belə polimerləşməyə *radikal polimerləşmə* deyilir.

Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyaları xarakterizə etmək üçün zəncirin həlqəsi və uzunluğu anlayışlarından istifadə olunur. **Zəncirin həlqəsi** aktiv hissəciyin bərpa olunması üçün zəncirin inkişaf mərhələsində baş verən elementar reaksiyaların cəminə deyilir. Məs., etanın xlorlaşması reaksiyada zəncirin həlqəsi iki elementar reaksiyadan ibarət olur.



**Zəncirin uzunluğu** zəncirin yaranma mərhələsində əmələ gələn aktiv hissəciyin doğurduğu həlqələrin sayına deyilir (bir aktiv hissəciyin reaksiyaya daxil etdiyi başlanğıc maddə molekullarının sayı). Aydınır ki, eyni reaksiyada müxtəlif aktiv hissəciklərin doğurduqları həlqələrin sayı müxtəlif olur. Ona görə də praktikada **zəncirin orta uzunluğu** anlayışından istifadə edilir. Orta uzunluq ( $\nu$ ) zəncirin inkişaf sürətinin qırılma sürətinə nisbəti ilə müəyyənləşir.

$$\nu = \frac{v_{ink}}{v_{qırılma}} = \frac{x}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad (11.1)$$

burada  $\beta$ -zəncirin qırılma ehtimalı;  $x = 1 - \beta$  -zəncirin inkişaf ehtimalıdır. Əgər  $\beta \ll 1$  olarsa, onda

$$\nu = \frac{1}{\beta} \quad (11.2)$$

Zəncirin uzunluğu reaksiyanın təbiətindən və onun getmə şəraitindən (reagentin qatılığı və təmizliyi, şüalanmanın intensivliyi, temperatur, reaksiya qabının ölçüsü və s.) asılıdır.

\*Molekulun atom və radikallara parçalanması qırılan rabitənin dissosiasiya enerjisi ilə müqayisə olunan miqdarda böyük enerji sərfi tələb edir. Əgər molekulun parçalanması istilik təsirindən baş verirsə, zəncirin yaranması *termiki* adlanır. Əgər aktiv mərkəzlərin yaranması xarici təsirdən baş verərsə, bu halda zəncirin yaranması *inisirovanie* (inisation-təşəbbüs) adlanır. Işıq təsirindən inisirovanie *fotokimyəvi* adlanır.

Sərbəst radikallar sistemə xüsusi maddələrin-*inisiatorların* əlavə olunması nəticəsində də alınə bilər. Inisiatorlar asanlıqla parçalanaraq sərbəst radikallar əmələ gətirirlər.

## 11.2. Zəncirvari reaksiyaların elementar nəzəriyyəsi

Qəbul edək ki, zəncirvari reaksiya şaxələnməyəndir və iki ardıcıl mərhələsi arasında zaman  $\tau$  – *dur*. Yəni,  $\tau$  aktiv hissəciyin *yaşama müddətidir*. Onda vahid zamanda bir aktiv hissəcikdən əmələ gələn məhsul molekullarının sayı  $\frac{1}{\tau}$  olar. Əgər  $t$  anında reaksiya qabının vahid həcmində  $n$  sayda aktiv hissəcik olarsa, zəncirvari reaksiyanın sürəti

$$v = \frac{n}{\tau} \quad (11.3)$$

olar. Beləliklə, aktiv hissəciklərin sayının zamandan asılılığı məlum olarsa, reaksiya sürətinin zamandan asılılığını tapmaq olar. Aktiv hissəciklərin sayının dəyişmə sürətini  $\left(\frac{dn}{dt}\right)$  tapaq. Qəbul edək ki, xarici amil təsirindən reaksiya qabının vahid həcmində vahid zamanda yaranan aktiv hissəciklərin sayı sabitdir və  $n_0$ -dır. Aktiv hissəciyin yox olma sürəti  $\frac{n}{v\tau}$  olacaq. Çünki zəncir  $v\tau$  müddətində mövcud olur ( $v$  – zəncirin orta uzunluğudur). Bu müddətdən sonra zəncir qırılır. Əgər  $t$  anında  $n$  aktiv hissəcik varsa, onlar  $v\tau$  müddətində məhv olduqlarından aktiv hissəciklərin məhv olma sürəti  $\frac{n}{v\tau}$  olur.

(11.2) tənliyini nəzərə alsaq məhv olma sürəti  $\frac{n}{\tau}\beta$  olar ( $\beta$  – zəncirin qırılma ehtimalıdır,  $\beta \ll 1$ ). Onda aktiv hissəciklərin qatılığının dəyişmə sürəti

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau} \cdot \beta \quad (11.4)$$

Burada

$$n_0 - \frac{n}{\tau} \cdot \beta = n^* \quad (11.5)$$

işarələməsi apararaq və tənliyi zamana görə diferensiallayaq ( $n_0$  və  $\beta$  sabitdir).

Onda

$$-\frac{\beta}{\tau} \frac{dn}{dt} = \frac{dn^*}{dt}$$

və ya

$$-\frac{\tau}{\beta} \frac{dn^*}{dt} = \frac{dn}{dt}$$

(11.4) və (11.5) tənliklərini nəzərə alsaq

$$-\frac{\tau}{\beta} \cdot \frac{dn^*}{dt} = \frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau} \beta = n^* \quad (11.6)$$

Tənliyi

$$-\frac{\tau}{\beta} \cdot \frac{dn^*}{n^*} = dt$$

formasında yazıb inteqrallayaq, onda alarıq

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln n^* = t + const$$

(11.5) tənliyini nəzərə alsaq

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln \left( n_0 - \frac{n}{\tau} \beta \right) = t + const$$

Inteqrallama sabitini tapmaq üçün  $t=0$  anında  $n=0$  olduğunu nəzərə alaq. Onda sonuncu tənlikdən alarıq.

$$const = -\frac{\tau}{\beta} \ln n_0$$

Bu ifadəni əvvəlki tənlikdə nəzərə alıb, müəyyən riyazi çevrilmələr həyata keçirsək, alarıq

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln \frac{n_0 - \frac{n}{\tau} \beta}{n_0} = t$$

$$\frac{n_0 - \frac{n}{\tau} \beta}{n_0} = e^{-\frac{\beta}{\tau} t}$$

$$n = \frac{\tau}{\beta} n_0 \left( 1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t} \right) \quad (11.7)$$

(11.3) tənliyini nəzərə alsaq, reaksiyanın sürəti üçün alırıq

$$v = \frac{1}{\beta} \cdot n_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta}{\tau}t}\right) \quad (11.8)$$

(11.7) ifadəsi aktiv hissəciklərin sayının zamandan asılılığını göstərir. Göründüyü kimi,  $t \rightarrow \infty$  olduqda

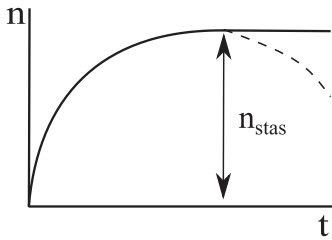
$$n = \frac{\tau}{\beta} \cdot n_0 \quad (11.9)$$

olur. Burada tənliyin sağ tərəfindəki kəmiyyətlər verilmiş reaksiya üçün verilmiş şəraitdə sabit olduğundan  $n$ -in qiyməti stansionar sabit olacaq (*stansionar halda vahid zamanda yaranan və məhv olan aktiv mərkəzlərin sayı bir-birinə bərabər olur*). Bu qiyməti  $n_{st}$ (stansionar) ilə işarə edək

$$n_{st} = \frac{\tau}{\beta} \cdot n_0 \quad (11.10)$$

Onda (11.3) tənliyinə görə stansionar halda reaksiyanın sürəti

$$v = \frac{n}{\tau} = \frac{n_{st}}{\tau} = \frac{n_0}{\beta} \quad (10.11)$$



**Şəkil 11.1.** Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyalarda aktiv hissəciklərin sayının zamandan asılılığı

(11.7) tənliyi üzrə aktiv hissəciklərin sayının zamandan asılılıq qrafiki şəkil 11.1-dəki kimidir ((11.8) tənliyi üzrə reaksiya sürətinin zamandan asılılıq qrafiki də bu qrafikə anoloji). Göründüyü kimi, həm aktiv hissəciklərin sayı, həm də reaksiya sürəti müəyyən müddətdən sonra sabit olur. Bu, o halda mümkündür ki, reaksiya zamanı vahid zamanda yaranan aktiv

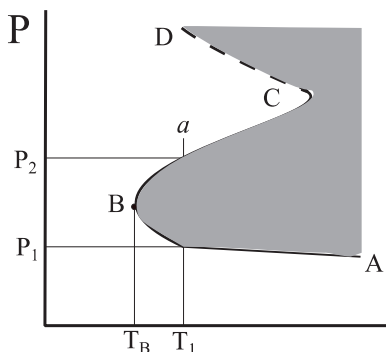
hissəciklərin sayı ( $n_0$ ) dəyişməsin və reaksiya məhsulları reaksiya qabından çıxarılırsın. Əgər bunlar yerinə yetirilməzsə, asılılıqların davamı qırıq xətlər üzrə baş verir.

### 11.3. Şaxələnən zəncirvari reaksiyalar

Təcrübələr göstərir ki, şaxələnən zəncirvari reaksiyalar zamanı partlayış (özbaşına alışma) baş verə bilər. Partlayış reaksiyaya girən qaz qarışığının müəyyən təzyiq və temperaturunda baş verir. Sabit temperaturda alışma və ya partlayış təzyiqin qiymətinin müəyyən hüdudunda baş verir. Yəni, şaxələnən zəncirvari reaksiyaların sürətinin təzyiqdən asılılığı özünəməxsusdur. Müəyyən  $T_1$  temperaturunda aşağı təzyiqlərdə təzyiqin artımı zamanı reaksiya praktiki olaraq getmir. Təzyiqin müəyyən  $p_1$  qiymətindən sonra reaksiya alışma və ya partlayışla baş verir. Sonra təzyiqin  $p_2$ -dən böyük qiymətlərində özbaşına alışma mümkün olur.  $p_1$  və  $p_2$  ***alışmanın aşağı və yuxarı böhran təzyiqləri*** adlanır. Aşağı böhran təzyiqi reaksiya qarışığının tərkibi, reaksiya qabının materialı və ölçüsündən əhəmiyyətli asılı olub, temperaturdan az asılıdır.  $p_1$  temperaturun artması ilə  $e^{\frac{E_1}{RT}}$  asılılığı üzrə azalır. Yuxarı böhran təzyiqi qabın formasından az asılı olub, temperatur və aşqarlardan güclü asılıdır.  $p_2$  temperaturun yüksəlməsi ilə  $e^{-\frac{E_2}{RT}}$  asılılığı üzrə artır.

Bu təcrübi nəticələri aşağıdakı kimi izah etmək olar. Alışmaya uyğun böhran təzyiqindən kiçik təzyiqlərdə zəncirin qırılma ehtimalı onun şaxələnmə ehtimalından böyük olduğundan yanma mümkün olur. Aktiv hissəcik digər hissəciklə toqquşana qədər qabın divarına çatıb dezaktivləşir. Təzyiqin qiyməti alışmanın aşağı böhran təzyiqindən böyük olduqda aktiv

mərkəzlərin qabın divarına çatma ehtimalı azaldığından zəncirin qırılma ehtimalı azalır. Sistemə əlavə olunan inert qaz və eləcə də reaksiya qabının diametrinin artması aktiv mərkəzlərin qabın divarlarına çatma ehtimalını azaldığından zəncirin qırılma sürəti aşağı düşür. Bunun nəticəsində aşağı böhran təzyiqinin qiyməti azalır. Alışmanın yuxarı böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərdə həcmdə 3 hissəciyin toqquşması nəticəsində zəncirin qırılma sürəti onun şaxələnmə sürətindən böyük olur və nəticədə alışma müşahidə olunmur.



**Şəkil 11.2.** Alışma yarımadası. Alışma və partlayış sərhədinin təzyiq və temperaturdan asılılığı

Alışmanın aşağı və yuxarı böhran təzyiqlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 11.2-də verilmişdir. ABC əyrisindən sağdakı şəraitdə (bu sahə şəkildə tünd rənglidir) özbaşına alışma mümkündür və həmin sahə ştrixlə göstərilib, solda alışma mümkün deyil. Şəkildə AB əyrisi aşağı alışma hüdudunu göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi,  $T_B$  temperaturundan aşağıda təzyiqlərin qiymətindən asılı olmayaraq özbaşına alışma mümkün deyil.  $T_1$  temperaturunda təzyiqlərin  $p_1$ -dən kiçik və  $p_2$ -dən böyük (məs.,  $a$  nöqtəsində)



qiymətlərində alışma mümkün olmur. Alışma təzyiqin  $p_1 \div p_2$  intervalında baş verir. Alışma yarımadasında B nöqtəsinin vəziyyəti  $p_1$ -in asılı olduğu amillərdən asılıdır. Şəkildə həmçinin CD qırıq xətti ilə xarakterizə olunan **üçüncü alışma hüdudu** da göstərilmişdir. Bu hədd bəzi ekzotermik reaksiyalarda müşahidə olunur və adətən termiki xarakter daşıyır.

Qeyd edək ki, zəncirvari reaksiyalarda alışma aktiv hissəciklərin sayının kəskin artması nəticəsində, adi ekzotermik reaksiyalar zamanı isə alışma temperaturun çox yüksək artması nəticəsində baş verir. Alışmanın xarakterini müəyyən etmək üçün alışmadan əvvəl sistemin temperaturunu ölçmək lazımdır. Əgər temperatur əsaslı şəkildə artarsa, alışma termiki xarakter daşıyır. Həmçinin nəzərə almaq lazımdır ki, zəncirvari alışmanın aşağı və yuxarı həddləri olur. Termiki alışmanın isə yalnız aşağı həddü olur. Qed edək ki, istilikdən alışma bəzən zəncirvari reaksiya üzrə getdiyindən zəncirvari və termiki alışmaları bir-birindən ayırmaq çox çətinidir.

Şaxələnən zəncirvari reaksiyada aktiv mərkəzlərin sayının zamandan asılı olaraq dəyişməsinə baxaq. Qəbul edək ki, vahid zamanda xarici amil təsirindən yaranan aktiv hissəciklərin sayı  $n_0$ , aktiv hissəciyin yaşama müddəti  $\tau$ , zəncirin şaxələnmə ehtimalı  $\gamma$ , qırılma ehtimalı  $\beta$ -dir. Verilmiş zaman anında sistemdə olan aktiv hissəciklərin sayı  $n$ -dir. Onda onların sayının dəyişmə sürəti

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \frac{n}{\tau}\gamma - \frac{n}{\tau}\beta = n_0 - \frac{n}{\tau}(\beta - \gamma) \quad (11.12)$$

Uyğun çevrilmələr aparıb, tənliyi inteqrallasaq alarıq

$$n = \frac{\tau}{\beta - \gamma} n_0 \left[ 1 - e^{-\frac{\beta - \gamma}{\tau} t} \right] \quad (11.13)$$

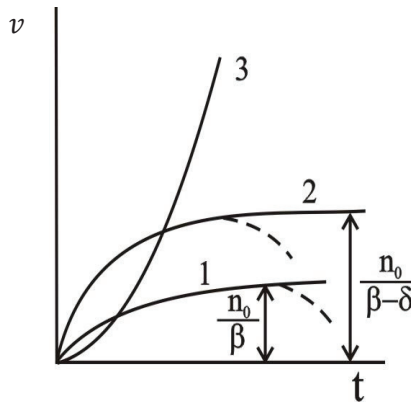
Tənlikdən görünür ki, əgər  $\beta > \gamma > 0$  olarsa, onda  $t \rightarrow \infty$  yaxınlaşmasında

$$n_{st} = \frac{\tau}{\beta - \gamma} n_0 \quad (11.14)$$

olur. Yəni, aktiv hissəciklərin miqdarı sabit qiymət alır. Başqa sözlə stasionar hal yaranır. Deməli, şaxələnən zəncirvari reaksiyada  $\beta > \gamma > 0$  olduqda stasionar hal yarana bilər. Qeyd edək ki, şaxələnən zəncirvari reaksiyada stasionar halda aktiv hissəciklərin sayı şaxələnməyən reaksiyalardakından böyük olur (orada  $n_{st} = \frac{\tau}{\beta} n_0$ ). Stasionar halda reaksiyanın sürəti

$$v_{st} = \frac{n_{st}}{\tau} = \frac{n_0}{\beta - \gamma} \quad (11.15)$$

Bu halda da reaksiya sürəti şaxələnməyən reaksiya sürətindən (orada  $n_{st} = \frac{n_0}{\beta}$ ) böyük olur. Şaxələnən və şaxələnməyən reaksiyaların sürətlərinin zamandan asılılığı şəkil 11.3-də verilmişdir.



**Şəkil 11.3.** Zəncirvari reaksiyanın sürətinin zamandan asılılığı

- 1-şaxələnməyən zəncirvari reaksiya,
- 2-şaxələnən zəncirvari reaksiya ( $0 < \gamma < \beta$ ),
- 3- şaxələnən zəncirvari reaksiya ( $\gamma > \beta$ )

Qeyd edək ki, şaxələnən və şaxələnməyən reaksiyalarda stasionar hal yalnız o halda yaranır ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları sabit qalsın və reaksiya məhsulları reaksiya qabından çıxarılsın, əks halda reaksiya sürəti qırıq xətlərlə göstərildiyi kimi maksimumdan keçir.

Zəncirin şaxələnmə ehtimalının onun qırılma ehtimalından böyük olduğu hala baxaq ( $\gamma > \beta$ ). Bu halda (11.13) tənliyini aşağıdakı kimi yazma bilərik

$$n = \frac{\tau}{\gamma - \beta} n_0 \left[ e^{\frac{\gamma - \beta}{\tau} t} - 1 \right] \quad (11.16)$$

(11.16) tənliyindən görünür ki, bu halda  $\frac{\gamma - \beta}{\tau} > 0$  olduğundan,  $t \rightarrow \infty$  olduqda  $n \rightarrow \infty$  olur. Ona görə də reaksiya sürəti  $v = \frac{dn}{dt} \rightarrow \infty$

Başqa sözlə, bu halda partlayış baş verir və bu, şəkildə 3 əyrisi ilə göstərilmişdir. Həmçinin şəkildən görünür ki, bu halda başladıqdan müəyyən müddət keçdikdə reaksiyanın sürəti sıfıra yaxın olur. Başqa sözlə, reaksiyanın baş verdiyini müşahidə etmək olmur. Bu müddətdə aktiv mərkəzlərin toplanması baş verir və bu müddət *induksiya müddəti* adlanır.

Şaxələnən zəncirvari reaksiyanın stasionar haldan partlayış halına keçməsi  $\beta = \gamma$  şərtiylə müəyyənləşir. Reaksiyanın getmə şəraitini dəyişməklə  $\beta$ -nin qiymətini dəyişmək olar. Bildiyimiz kimi, zəncirvari reaksiyada zəncir qabın divarlarında qırıla bilər. Aşağı təzyiqlərdə  $\beta > \gamma$  olur. Çünki, aktiv hissəcik digər hissəciklə toqquşmadan qabın divarına çata bilər. Bu halda proses stasionar xarakter daşıyır. Əgər qab üçün  $\frac{S}{V}$ -nin qiymətini artırıbsaq (S-qabın səthinin sahəsi, V-həcmidir), reaksiya stasionar qalacaq (praktikada  $\frac{S}{V}$ -nin qiymətini artırmaq üçün reaksiya

qabına qabın materialının qırıntılarını əlavə edirlər). Əgər  $\frac{S}{V}$ -nin qiymətini kiçiltəsək, yəni qabın ölçüsünü böyütsək, onda aktiv hissəciklərin yox olma ehtimalı azalır və qab ölçüsünün müəyyən qiymətində  $\beta = \gamma$  olur. Yəni, stasionar haldan partlayış halına keçid baş verir. Təzyiqi artırıqda və ya sistemə inert qaz əlavə etdikdə də yenə zəncirin qırılma ehtimalı azaldığından təzyiqin müəyyən qiymətində  $\beta = \gamma$  olur və reaksiyada partlayış halına keçid baş verir.

#### 11.4. Fotokimyəvi reaksiyalar

Görünən işığın və ya dalğa uzunluğu ona yaxın olan şüaların təsiri ilə baş verən reaksiyalara **fotokimyəvi reaksiyalar** deyilir. Adətən fotokimyəvi reaksiyaları **ilkin** və **törəmə proseslərə** bölmək olur. İlkin proses yalnız işığın təsirindən baş verir və işıqlanma olmadıqda dayanır. Törəmə proseslər işıq olmadıqda da baş verə bilirlər. Ona görə də bunları bəzən qaranlıq prosesləri də adlandırırlar. İlkin fotokimyəvi prosesləri aşağıdakı qruplara bölmək olar:

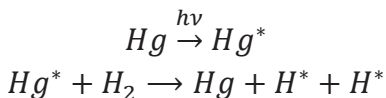
1. **Fotoparçalanma** (fotoliz) reaksiyalarında işıq şüasının təsiri nəticəsində molekul kimyəvi aktiv hissəciklərə (atom, radikal və ya ionlara) parçalanır. Məs.,  $A_2 \xrightarrow{h\nu} 2A'$  və ya  $AB \xrightarrow{h\nu} A^+ + B^-$

2. **Fotoqruplaşma** reaksiyalarında işığın təsirindən molekulda yenidən qruplaşma baş verir. Məs., o-nitrobenzaldehyd o-nitrozobenzoy turşusuna çevrilir.

3. **Fotobirləşmə** reaksiyalarında molekul işıq kvantı udaraq aktivləşir və digər molekul ilə birləşir. Məs.,  $A + B \xrightarrow{h\nu} AB$

4. **Elektronun fotoötürülməsi.** Işıq təsirindən aktivləşmiş molekulun elektron itirir  $A \xrightarrow{h\nu} A^+ + e^-$ .

5. **Fotosensibilizasiya** reaksiyaları. Bu reaksiyalarda kimyəvi çevrilməyə məruz qalan maddə işıq şüasının təsiri ilə aktivləşmir. Məs: H<sub>2</sub> olan qaba dalğa uzunluğu 25-27 Å olan şüa salındıqda sistemdə heç bir kimyəvi dəyişiklik baş vermir. Ancaq, bu sistemə Hg atomları daxil etsək, H<sub>2</sub> molekullarının atomlara parçalanmasını müşahidə edərək. Burada əvvəlcə Hg atomları işıq kvantını udaraq həyacanlanmış hala keçirlər. Sonra onlar H<sub>2</sub> molekulları ilə toqquşaraq onları atomlara parçalayırlar



Belə reaksiyalar fotosensibilizasiya reaksiyaları adlanır. Işıq kvantını udan və onu reaksiyaya daxil olan başqa molekula ötürən maddələrə *sensibilizatorlar* deyilir. Bu halda sensibilizator cüvə atomlarıdır.

Maddə üzərinə işıq şüası düşdükdə şüalar udulur və əks olunur. **Qrotqus və Dreyper** müəyyən etmişlər ki, **yalnız udulan işıq kvantları kimyəvi çevrilmə doğururlar**. Bu, *fotokimyanın birinci qanunu* adlanır.

Bildiyimiz kimi, udulan işığın miqdarı Lambert - Berr qanunu ilə müəyyənləşir. Bu qanuna görə vahid zamanda udulan işığın miqdarı

$$J_0 - J = J_0(1 - e^{-\epsilon cl}) \quad (11.17)$$

Burada J<sub>0</sub> -düşən işığın intensivliyi; J- keçən işığın intensivliyi; c -məhlulun qatılığı; l-məhlulun qalınlığı; ε- molyar udma əmsalındır (ekstinksiya).

*Vant-Hoffun* verdiyi qanuna görə *fotokimyəvi reaksiyanın sürəti işıq enerjisinin udulma sürəti ilə düz mütənasibdir*. Işıq enerjisinin udulma sürəti  $J_0 - J$  olduğundan

$$-\frac{dn}{dt} = k(J_0 - J) = kJ_0(1 - e^{-\epsilon cl}) \quad (11.18)$$

*Eynşteyn və Ştark* fotokimyəvi ekvivalentlik qanunu vermişlər: *Udulan hər bir işıq kvantu ilkin aktda bir molekulu kimyəvi çevrilməyə uğradır (fotokimyəvin ikinci qanunu)*.

Işıq kvantının enerjisi  $h\nu$  olduğundan bir mol maddənin udduğu enerji

$$E_m = N_A h\nu = N_A h \frac{c}{\lambda} \quad (11.19)$$

Burada  $h$ -plank sabiti,  $c$ - işıqın vakuumda yayılma sürəti,  $\lambda$  və  $\nu$  -udulan şüanın dalğa uzunluğu və tezliyidir..

Aydındır ki, udulan işıqın dalğa uzunluğunu bilməklə 1 mol maddənin udduğu işıq enerjisini hesablaya bilərik. İlkin fotokimyəvi reaksiyanın sürətini  $\nu = \frac{E}{E_m}$  tənliyi ilə hesablamaq olar. Burada  $E$ - vahid zamanda vahid həcmdə udulan işıq enerjisidir.

Bildiyimiz kimi, fotokimyəvi proseslər ilkin və törəmə proseslərdən ibarət olurlar. Fotokimyəvi ekvivalentlik qanunu ilkin proseslər üçün tam ödənilir. Ancaq, fotokimyəvi proseslərdə törəmə (qaranlıq) prosesləri də baş verdiyi ümumi halda fotokimyəvi ekvivalentlik qanunu ödənilməyə bilər. Bunu nəzərə alaraq *kvant çıxımı* ( $\Phi$ ) anlayışı daxil edilmişdir

$$\Phi = \frac{\text{reaksiyaya daxil olan molekulların sayı}}{\text{udulan işıq kvantlarının sayı}} \quad (11.20)$$

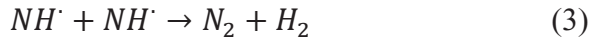
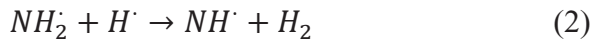
Müxtəlif reaksiyalar üçün kvant çıxımının qiyməti müxtəlif olur.

**1.  $\Phi = 1$ .** Bu reaksiyalara misal olaraq  $H_2 + O_2$  qarışığından  $H_2O_2$ -nin əmələ gəlməsini və benzol mühitində hidrogen sulfidin ( $H_2S$ ) parçalanmasını göstərmək olar.

2.  $\Phi < 1$ . Bunlara misal olaraq kiçik təziqlərdə qazlarda baş verən reaksiyaları göstərmək olar. Bu halda həyəcanlanmış molekulun yaşama müddəti toqquşmalar arası müddətdən kiçik olduğundan həyəcanlanmış molekulların müəyyən hissəsi özlərindən işıq şüalandıraraq dezaktivləşirlər. Nəticədə kvant çıxımı vahiddən kiçik olur.

Həmçinin bu reaksiyalara misal olaraq məhlulda gedən reaksiyaları göstərmək olar. Burada kvant çıxımının azalmasının bir səbəbi də yaranmış aktiv hissəciklərin həlledici molekulları iştirakında toqquşaraq dezaktivləşməsidir. Qeyd edək ki,  $\Phi < 1$  olduqda udulan işıq enerjisinin müəyyən hissəsi istilik enerjisinə çevrilir.

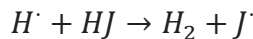
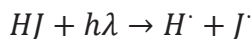
Bu reaksiyalara misal olaraq həmçinin ammoniyakın fotokimyəvi parçalanmasını göstərmək olar. Bu proses dörd mərhələdə baş verir.

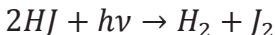


4-cü mərhələ 2-ci mərhələdən 3 dəfə sürətli gedir. Ona görə də işıq kvantı udmuş molekulların yalnız dördüdə biri parçalanmaya məruz qalır. Nəticədə  $\Phi \approx 0,25$  olur.

Təbiətdə fotosintez prosesi də biliyimiz kimi, fotokimyəvi prosesdir. Bu prosesdə  $\Phi = 0,12$  və xlorofil sensibilizator rolunu oynayır.

3.  $\Phi > 1$ . Misal olaraq HJ-in işıq təsirindən parçalanmasını göstərə bilərik. Bu proses aşağıdakı mərhələlərlə baş verir





Göründüyü kimi, bir işıq kvantı udulduqda iki HJ molekulu reaksiyaya daxil olur. Ona görə də  $\Phi = 2$  olur.

**4.  $\Phi \gg 1$ .** Misal olaraq bəsit maddələrdən hidrogen xloridin fotokimyəvi sintezi reaksiyasını ( $\Phi \approx 10^5$ ) göstərmək olar.

Bu reaksiyada zəncirin inkişaf mərhələsində baş verən proseslər ( $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$  və  $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ ) dəfələrlə təkrarlanır. Ona görə də kvant çıxımı  $\Phi \gg 1$  olur. Bəzi hallarda bu reaksiya partlayışla nəticələnir.

Termodinamik baxımdan fotokimyəvi reaksiyaları 2 qrupa bölə bilərik: a)  $\Delta G < 0$  ; b)  $\Delta G > 0$ . Birinci reaksiyalarda (bu reaksiyalar termodinamik mümkün olduğundan) işıq kvantının udulması molekulun energetik baryeri keçməsinə təmin edir. Bəzi hallarda belə reaksiyalara *fotokatalitik reaksiyalar* da deyilir. Yəni, işıq kvantı katalizator rolunu oynayır. Misal olaraq,  $H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2HBr$  reaksiyanı göstərmək olar.

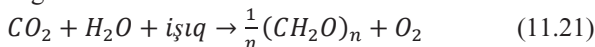
İkinci tip fotokimyəvi reaksiyalarda udulan işıq enerjisi həm reaksiyanın mümkünlüyünü, həm də molekulların aktivləşməsinə təmin edir. Misal olaraq ammoniyakın parçalanmasını göstərmək olar ( $2NH_3 \xrightarrow{h\nu} N_2 + 3H_2$ ).

Qeyd edək ki, fotokimyəvi reaksiyalar üçün reaksiya sürətinin temperatur əmsalı nisbətən kiçik qiymətə malikdir:  $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 1,2 \div 1,5$ . Bunun səbəbi odur ki, işıq kvantının udulması nəticəsində molekul çox böyük enerjiyə malik olur. Ona görə də temperaturun  $10^\circ C$  artırılması molekulun enerjisini nisbi baxımdan az artırır.

\*Təbiətdə daha mühüm fotokimyəvi reaksiya günəş işığı və xlorofil təsirindən bitkilərin karbon dioksid və suyu mənimsəməsidir. Bitkilərə yaşıl rəng verən xlorofil tərkibində maqnezium olan kompleks üzvi mirləşmədir. Xlorofil qırmızı, mavi və az dərəcədə yaşıl işığı udur. Nəticədə həyacanlanan

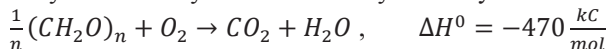


xlorofil karbon dioksid və sudan bütün bitkilərin böyüməsi üçün vacib olan başlanğıc maddələri əmələ gətirir



Burada  $(CH_2O)_n$ -karbohidratdır (məs., qlükoza, saxaroza, sellüloza və s.).

Sellülozanın yanma reaksiyasının termokimyəvi tənliyi belədir



Deməli, (11.21) endotermik reaksiyasının getməsi üçün 470kC/mol enerji lazımdır. Həmçinin, aktivləşmə enerjisi də ən azı bu tərtibdə olmalıdır ki, molekullar aktiv hala keçsin.

Bu aktivləşmə enerjisi dalğa uzunluğu 230 nm və kiçik olan şüalanmaya ekvivalentdir. Yerində səthə çatan günəş şüalarının içərisində belə qısdalğalı şüalar yoxdur. Ancaq xlorofil fotosensibilizator kimi təsir göstərir, işıq şüasını udaraq onu bitkilərdə fotosintez üçün yararlı edir. Ancaq bu reaksiyada müəyyən spesifiklik var. Qırmızı işığın enerjisi 170 kC/mol olsa da bu reaksiyanı doğurur. Görünür reaksiya mərhələlərlə gedir.

\*Məsələn. İntensivliyi  $1,4 \cdot 10^{-4} \frac{C}{san}$  olan mavi işıqdan ( $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ ) istifadə etməklə 30,6 °C -də  $\beta$  -fenilakril turşusu ( $C_6H_5CH=CHCOOH$ ) fotobromlaşdıqda 1105 san ərzində bromun miqdarı 0,075 mmol azalır. Reaksiya məhlulunun onun üzərinə düşən işığın 80,1%-ni udduğunu bilərək, reaksiyanın kvant çıxımını hesablayın.

*Həlli:* Bir mol işıq kvantının enerjisini (11.19) tənliyi üzrə hesablayırıq

$$E_m = N_A h \frac{c}{\lambda} = \frac{(6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1})(6,62 \cdot 10^{-34} C \cdot san) \left(3 \cdot 10^8 \frac{m}{san}\right)}{(4,358 \cdot 10^{-7} m)} =$$

$$2,74 \cdot 10^5 \frac{C}{mol}$$

Udulan işıq kvantlarının və reaksiyaya girən bromun mol sayını hesablayaq

$$n(h\nu) = \frac{0,801 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} \frac{C}{san} \cdot 1105 san}{2,74 \cdot 10^5 C} = 4,52 \cdot 10^{-6} mol$$

$$n(Br_2) = 7,5 \cdot 10^{-5} mol$$

Onda (11.20) tənliyinə görə

$$\Phi = \frac{n(h\nu)}{n(Br_2)} = \frac{7,5 \cdot 10^{-5} mol}{4,52 \cdot 10^{-6} mol} = 16,6$$

## XII FƏSİL. KATALİZ

### 12.1. Kataliz haqqında ümumi məlumat

Katalitik reaksiyalar təbiətdə və müasir həyatımızda mühüm əhəmiyyətə malikdirlər. Biokimyəvi proseslərin praktik olaraq hamısı, sənayedə tətbiq olunan texnoloji proseslərin əksəriyyəti katalitikdir.

Bəzən yavaş gedən reaksiya mühitinə müəyyən maddələr əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır. Məs., sulu məhlulda hidrogen peroksid yavaş sürətlə parçalanır. Bu sistemə  $K_2Cr_2O_7$  əlavə etdikdə reaksiya kəskin sürətlənir. Müəyyən maddələrin təsiri nəticəsində reaksiya sürətinin kəskin artması **kataliz**, əlavə olunan maddə **katalizator**, katalizatorun iştirakı ilə gedən reaksiya isə **katalitik reaksiya** adlanır. Katalizatorun reaksiyada iştirak etməsinə baxmayaraq reaksiya sonunda onun kimyəvi tərkibi və miqdarı dəyişməz qalır. Lakin, katalizator fiziki dəyişikliyə məruz qala bilər. Məs., başlanğıcda kristallik, sonda amorf halda ola bilər; başlanğıcda külçə formasında reaksiya sonunda lay halında ola bilər.

Əgər katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr eyni fazada olarsa belə kataliz **homogen kataliz**, müxtəlif fazalarda olarsa **heterogen kataliz** adlanır. Homogen katalizə misal olaraq məhlul və qazlarda baş verən katalitik reaksiyaları göstərmək olar. Bu reaksiyalarda proses reaksiya qabının həcmində baş verir. Heterogen katalitik reaksiyalara bərk katalizatorun səthində baş verən reaksiyaları misal göstərmək olar. Heterogen katalizdə reaksiyalar fazalararası sərhəddə baş verir. Ona görə də reaksiya sürəti fazalararası səthin sahəsindən asılı olur. Əgər reaksiya

məhsullarından biri katalizator olarsa, belə reaksiyalara **avtokatalitik reaksiyalar** deyilir.

Katalizatorların çox müxtəlif tipləri və katalizatorun kimyəvi reaksiyalara təsirinin çox müxtəlif mexanizmləri mövcuddur. Ümumiyyətlə, katalizatorun təsiri tsiklikdir. Əvvəlcə katalizator başlanğıc maddələrdən biri və ya ikisi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aralıq kompleks əmələ gətirir. Bu aralıq birləşmə reaksiya məhsullarına və katalizatora çevrilir, yəni katalizator bərpa olunur. Katalizator yenidən başlanğıc maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu proses dəfələrlə təkrar olunur. Başlanğıc maddələr və katalizator arasında əmələ gələn aralıq birləşmədə (kompleksdə) rabitənin təbiəti reaksiya məhsullarından fərqli olur. Adətən aralıq birləşmədə rabitələr kifayət qədər zəif olur.

Əvvəllər reaksiya sürətini artıran maddələrə müsbət katalizator, azaldan maddələrə mənfi katalizator (inhibitor) deyilirdi. Hal-hazırda katalizator dedikdə yalnız reaksiya sürətini artıran maddələr nəzərdə tutulur. Reaksiya sürətini azaldan maddələrə **inhibitorlar** deyilir. Katalizator və inhibitorların təsir mexanizmi bir-birindən kəskin fərqləndiyindən inhibitorlara mənfi katalizatorlar demək doğru deyil.

Sistemə əlavə edilən maddənin reaksiya sürətini artırması həmişə kataliz nəticəsində baş vermir. Bildiyimiz kimi, zəncirvari reaksiyalarda bir çox hallarda reaksiyanın başlayıb sürətlə getməsi üçün sistemə inisiator (təşəbbüskar) adlanan maddələr əlavə olunurlar (məs., bensoil peroksid, Na və Hg buxarları və s.). Bu maddələr reaksiyanı sürətləndirənlər də onlar katalizator deyillər. Çünki, inisiator adlanan bu maddələr reaksiya zamanı sərf olunurlar.

Katalizatorun təsiri onunla müəyyənləşir ki, katalizator reaksiyaya başqa yolla getmək imkanı verir. Nəticədə katalizator

iştirak etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır. Sürətin artması aktivləşmə enerjisinin azalması, eksponent qarşısı vuruğun artması və ya bu hər iki faktor hesabına baş verir. Əgər analogiya aparsaq dağlıq ərazidə insan bir dərədən digər dərəyə yüksək təpələri aşmaqla və ya tuneldən istifadə etməklə keçə bilər. Aydınadır ki, ikinci yol daha əziyyətsiz və daha qısa olduğundan onun qət olunmasına daha az vaxt sərf olunur.

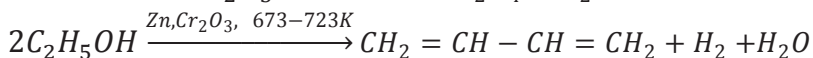
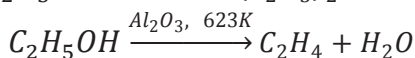
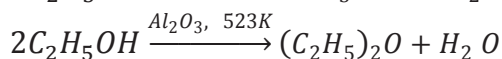
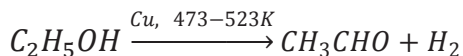
Katalitik reaksiyaların mühüm xüsusiyyətlərindən biri, qeyd edildiyi kimi, reaksiya sonunda katalizatorun kimyəvi dəyişməz qalmasıdır. Katalitik reaksiyaların digər əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

1) ***Katalizator kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiymətinə təsir göstərmir.*** Doğrudan da verilmiş reaksiyanı bir dəfə katalitik, digər dəfə katalizatorsuz aparsaq hər iki halda izobar potensialın dəyişməsi eyni olar. Çünki, başlanğıc maddələr və məhsullar eynidir. Onda  $\Delta G_{reak}^0 = -RT \ln K_p$  tənliyinə görə  $K_p$  sabit qalır. Tarazlıq sabitinin qiyməti dəyişmədiyinə görə tarazlıq halı yerini dəyişmir. Bildiyimiz kimi,  $K = \frac{k_1}{k_2}$  ( $k_1$  və  $k_2$  düz və əks reaksiyaların sürət sabitləridir). Deməli, katalizator düz və əks reaksiyaları eyni dərəcədə sürətləndirir.

Bildiyimiz kimi, məhsulun çıxımı tarazlıq sabitinin qiyməti ilə müəyyənləşir. Katalizator tarazlıq sabitinin qiymətini dəyişmədiyinə görə məhsulun çıxımını da dəyişmir. Məlum olduğu kimi, ekzotermik reaksiyalarda temperatur artdıqca  $K$  azalır, endotermik reaksiyalarda isə artır. Sənayedə tətbiq olunan əksər reaksiyalar ekzotermikdirlər və otaq temperaturunda yavaş sürətlə gedirlər. Reaksiyanın sürətini artırmaq üçün temperaturu artırmaq lazımdır. Lakin, bu halda  $K$  azaldığından çıxım azalır.

Ona görə də çıxımı artırmaq üçün bu reaksiyaları katalizator iştirakında nisbətən aşağı temperaturda aparırlar.

2) **Katalizatorlar seçicilik qabiliyyətinə malikdirlər.** Məlum olduğu kimi, eyni başlanğıc maddələrdən müxtəlif məhsullar almaq olar. Katalizatorun bu reaksiyalardan yalnız birini sürətləndirməsi **katalizatorun seçiciliyi (selektivliyi)** adlanır. Məs., katalizatorun asılı olaraq etil spirtindən müxtəlif məhsullar almaq olar.



Katalizatorun seçiciliyi məqsədli məhsulun çıxımını müəyyən etdiyindən praktikada mühüm əhəmiyyətə malikdir.

3) Katalizatorun çox kiçik miqdarı reaksiyaları kifayət qədər sürətləndirə bilir. Hər bir katalizator molekulu milyonlarla başlanğıc maddə molekulunu reaksiyaya daxil edə bilər.

4) Homogen katalitik reaksiyalarda reaksiya sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənəsb olur.

5) Katalizatorun təsiri onun fiziki halından və sistemdə kənar maddələrin olmasından kəskin asılı olur. Məs., etil spirtinin dehidrogenləşərək asetaldehidə çevrilməsində elektrolitik çökdürülmüş Cu çox zəif katalitik təsir göstərir. Ancaq  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$  reaksiyası üzrə alınmış Cu tozu yüksək katalitik aktivliyə malikdir.

Qeyd etdiyimiz kimi, reaksiya zamanı katalizatorun tərkibi dəyişmir. Lakin, katalitik reaksiyalarda kristallaşma, amorflaşma və s. proseslərin nəticəsində katalizatorun aktivliyi azalır. Buna katalizatorun köhnəlməsi və ya qocalması deyilir. Bəzi maddələr

katalizatorun aktivliyini artırır. Belə maddələrə promotorlar deyilir. Məs.,  $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Fe} 2NH_3$  reaksiyasında Fe katalizatoruna  $K_2O$  əlavə etdikdə onun katalitik aktivliyi artır. Yəni,  $K_2O$  bu reaksiyada *promotordur*. Bəzi maddələrin sistemdə olması katalizatorun aktivliyini azaldır. Belə maddələrə *katalitik zəhər* deyilir. Adətən S, Pb, P, As birləşmələri, həmçinin sərbəst halogenlər katalitik zəhər olurlar.

6) Bəzi katalizatorlar bir qrup reaksiyaları sürətləndirirlər. Məs., Ag və Pd katalizatorları oksidləşmə,  $Al_2O_3$  hidratlaşma və dehidratlaşma reaksiyalarını sürətləndirir. Bəzi katalizatorlar isə bir neçə qrup reaksiyanı sürətləndirirlər. Bunlara *universal katalizatorlar* deyilir. Pt və  $H^+$  universal katalizatorlardır. Pt maddələrin hidrogenləşməsi, oksidləşməsi, izomerləşməsi və s. reaksiyalarda katalizator olur.  $H^+$  ionları hidroliz, izomerləşmə, alkilləşmə reaksiyalarında katalizator olur.

7) Adətən ayrıca götürülmüş katalizatorla müqayisədə katalizator qarışığı daha güclü katalitik təsir göstərir. Məs.,



reaksiyasında  $Cr_2O_3$  əvəzinə  $Cr_2O_3 + ZnO$  qarışığı götürsək reaksiya daha sürətli baş verəcək.

\*İlk dəfə “kataliz” terminini Berzelius istifadə etmiş (1835) və katalizin tərifini vermişdir: kataliz bəzi maddələr iştirakında reaksiyanın sürətinin artmasıdır ki, reaksiya sonunda həmin maddələr kimyəvi dəyişməz qalırlar.

Ostvalda görə (1905) katalizator reaksiyanın yekun energetik balansını dəyişmədən onun sürətini dəyişən və prosesin sonunda kimyəvi dəyişməz qalan maddələrdir.

Boreskova görə kataliz kimyəvi reaksiyaların sürətinin maddə-katalizator təsirindən dəyişməsidir ki, katalizator dəfələrlə reaksiya iştirakçıları ilə aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olur və hər tsikldən sonra öz kimyəvi tərkibini bərpa edir.

\*Əgər katalizator bərk maddədirsə, adətən katalizatorun strukturunun tədricən dəyişməsi müşahidə olunur. Bəzən qatışıqlarla və ya reaksiya qarışığının əsas komponenti ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində katalizatorun tərkibi

də dəyişə bilər. Kataliz üçün o xarakterikdir ki, bütün bu dəyişmələr katalitik təsiri şərtləndirməyən əlavə proseslərdir.

\*Katalitik aktivliyin ölçüsü  $A$  sistemə katalizator daxil etdikdə reaksiya sürətinin dəyişməsidir

$$A = v_k - v_0(1 - \varphi) \quad (12.1)$$

Burada  $v_k$  və  $v_0$  – katalizator olduqda və olmadıqda reaksiya sürəti;  $\varphi$  – sistemdə katalizatorun tutduğu həcm payıdır. Adətən bu tənlikdə ikinci hədd birinci ilə müqayisədə çox kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq olur. Onda

$$A = v_k \quad (12.2)$$

Əgər reaksiya dönəndirsə və tarazlıq halı yaxınlığında baş verirsə, katalitik aktivliyin ölçüsü kimi düz reaksiyanın sürəti qəbul olunur.

Xüsusi katalitik aktivlik katalizatorun vahid kütləsinə düşən katalitik aktivlikdir. Homogen katalizdə xüsusi katalitik aktivlik vahid həcmdə olan katalizatorun miqdarına (mol sayına) düşən katalitik aktivlikdir

$$a = \frac{A}{c_k} \approx \frac{v_k}{c_k} \quad (12.3)$$

Heterogen katalizdə katalizatorun vahid səthinə düşən katalitik aktivliyə xüsusi katalitik aktivlik deyilir

$$a = \frac{A}{s} \approx \frac{v_k}{s} \quad (12.4)$$

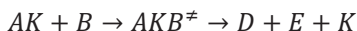
\* Katalizdə katalizatorun reagentlərlə aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsiri *bitişik* və *ayrılıqda* baş verə bilər. Bitişik katalitik prosesdə aktiv kompleksin tərkibinə katalizatorla yanaşı qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin hamısı daxil olur. Məs., elementar  $A + B \rightarrow D + E$  reaksiyası katalizatorsuz  $AB^\ddagger$  aktiv kompleksinin alınması ilə gedir



Katalizator olduqda isə  $ABK^\ddagger$  aktiv kompleksi əmələ gəlir



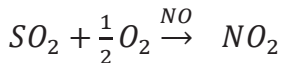
Katalizatorla aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsir ayrılıqda baş verdikdə proses bir neçə mərhələdə baş verir. Məs., (12.5) reaksiyası katalitik çoxsaylı mexanizmlərlə gedə bilər. Onlardan biri də aşağıdakıdır



## 12.2. Homogen kataliz

Qeyd etdiyimiz kimi, homogen katalitik reaksiyalarda katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr eyni fazada olurlar. Homogen katalitik reaksiyalar qaz fazada və ya məhlulda

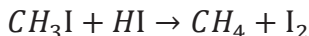
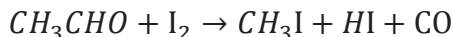
baş verir. Qaz fazada gedən homogen katalizə misal olaraq azot monooksid iştirakında kükürd dioksidin kükürd trioksidə oksidləşməsini göstərmək olar:



Homogen kataliz nəzəriyyəsinin əsas müddəası odur ki, reaksiya gedişində katalizator reaksiya girən maddələrlə davamsız aralıq birləşmə əmələ gətirir və sonra aralıq birləşmə parçalanaraq katalizatoru regenerasiya edir. Məs., asetaldehidin



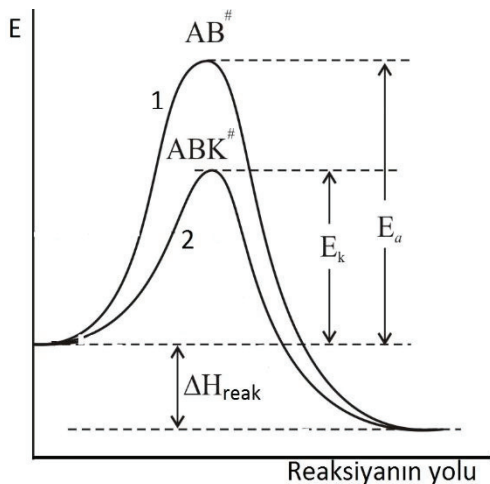
tənliyi üzrə termiki parçalanma reaksiyası üçün yod buxarı katalizatorudur. Yod buxarı iştirakında bu reaksiya iki mərhələdə baş verir



Göründüyü kimi, reaksiyanın gedişində yod regenerasiya olunur və ona görə də yekun (12.6) tənliyində yod iştirak etmir.

Katalizator iştirak etdikdə və iştirak etmədikdə reaksiyada iştirak edən maddələrin enerjisinin reaksiya yolundan asılılığı  $A+B \rightarrow \text{məhsul}$  reaksiyası üçün şəkildəki kimidir. Burada  $AB^\#$  və  $ABK^\#$  katalizatorsuz və katalizator iştirakında aktiv komplekslərdir.  $E_a$  və  $E_k$  katalizatorsuz və katalizator iştirakında reaksiyanın aktivləşmə enerjisidir.





**Şəkil 12.1.** Homogen reaksiya qeyri-katalitik (1) və katalitik (2) baş verdikdə enerjinin reaksiya yolundan asılılığı

Qeyd edək ki, verilməmiş hal katalizatorun reaksiya yolunu dəyişmədiyi hala aiddir və katalitik reaksiya bir mərhələdə baş verir. Göründüyü kimi, katalizator iştirakında aktivləşmə enerjisi kiçik olur, buna görə də reaksiya daha sürətlə baş verir. Sürət

$$\frac{k_{kat}}{k_{qeyri-kat}} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_k}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E_k}{RT}} \quad (12.7)$$

dəfə artır (eksponent qarşısı vuruğun sabit qaldığını qəbul etdik).

Əgər katalizator iştirakında reaksiya bir neçə mərhələdə baş verərsə, yenə də hər bir mərhələnin aktivləşmə enerjisi ayrılıqda qeyri-katalitik reaksiyanın aktivləşmə enerjisindən xeyli kiçik olur.

891K temperaturda katalizatorsuz və katalizator iştirakında (12.6) reaksiyasının aktivləşmə enerjisi uyğun olaraq 191,1 və 136,5 kC/mol-dur. Bu qiymətləri (12.7) tənliyində nəzərə alsaq

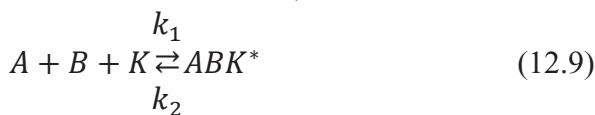
katalizator iştirakında reaksiyanın təqribən 1600 dəfə sürətləndiyini hesablayırıq.

Katalitik reaksiya zamanı aktivləşmə enerjisinin kiçik olmasına səbəb odur ki, aralıq birləşmədə rabitə enerjisi başlanğıc maddələrin rabitə enerjisindən xeyli kiçik olur. Ona görə də aralıq birləşmənin məhsullara çevrilmə sürəti daha yüksək olur.

Homogen katalitik reaksiyaların kinetikasına baxaq. Katalizator iştirakında aralıq birləşmənin əmələ gəlməsi reaksiyanın kinetikasını daha da mürəkkəbləşdirir. Qəbul edək ki, sistemdə aşağıdakı bimolekulyar reaksiya baş verir.



Birinci halda qəbul edək ki, sistemə katalizator əlavə etdikdə katalizator əvvəl hər iki maddə ilə reaksiyaya girərək aktiv aralıq kompleks əmələ gətirir, həmin aktiv aralıq kompleks başlanğıc maddələrlə tarazlıqda olur (əgər aralıq kompleks başlanğıc maddələrlə tarazlıqda olursa, belə aralıq birləşmələr *Arrenius birləşmələri* adlanır)



Növbəti mərhələdə kompleks məhsula və katalizatora parçalanır



Bu halda (12.9) və (12.10) reaksiyalarının sürətləri (12.8) reaksiyasının sürətindən xeyli böyük olur və katalizator iştirakında reaksiyanın sürəti (12.9) və (12.10) reaksiyalarından sürəti kiçik olan reaksiya sürəti ilə məhdudlaşır.

Verilmiş reaksiyanın kinetik tənliyini müəyyənləşdirək. Əgər (12.10) reaksiyası (12.9)-dan sürətlidirsə, onda ümumi

reaksiyanın sürəti (12.9) reaksiyasının sürəti ilə müəyyənləşir. Bu halda aralıq birləşmənin qatılığı kiçik olur və reaksiya sürəti başlanğıc maddələrin və katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasib olur. Əgər (12.9) reaksiyası (12.10)-dan sürətlidirsə, ümumi sürət (12.10) reaksiyasının sürəti ilə müəyyənləşir. Bu halda (12.10) reaksiyası (12.9) reaksiyasında qərarlaşan tarazlığı pozmur. Kinetik baxımdan bu hal maraqlıdır və onu araşdırmaq. Reaksiya başladıqdan müəyyən müddətdən sonra (12.9) reaksiyası tarazlıqda olacaq. Onda

$$k_1 c_B (c_K - c_{ABK^*}) = k_2 c_{ABK^*} \quad (12.11)$$

Burada  $c_K - c_{ABK^*}$  sərbəst katalizatorun qatılığıdır. Buradan

$$k_1 c_A c_B c_K = k_1 c_A c_B c_{ABK^*} + k_2 c_{ABK^*} \quad (12.12)$$

$$c_{ABK^*} = \frac{k_1 c_A c_B c_K}{k_1 c_A c_B + k_2} \quad (12.13)$$

(12.9) reaksiyası sürətli baş verdiyindən, reaksiya sürəti (12.10)-la müəyyənləşir. Ona görə də ümumi reaksiyanın sürəti

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_{ABK^*} \quad (12.14)$$

olar. Aralıq kompleksin qatılığı üçün tapdığımız (12.13) ifadəsini (12.14)-də yazsaq, alırıq

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 \frac{k_1 c_A c_B c_K}{k_1 c_A c_B + k_2} \quad (12.15)$$

(12.15) tənliyini araşdıraraq. Əgər reaksiyada tarazlıq sağ tərəfə sürüşübsə ( $k_1 \gg k_2$ ), onda  $k_1 c_A c_B \gg k_2$  olur və (12.15) tənliyindən alırıq

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_K \quad (12.16)$$

Göründüyü kimi, bu halda reaksiya sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasib olur və reaksiyanın başlanğıc maddəyə görə tərtibi sıfıra bərabər olur. Bu halda katalizatorun hamısı praktiki olaraq aralıq birləşmənin tərkibinə daxil olur.

Əgər (12.9) reaksiyasında tarazlıq başlanğıc maddə tərəfə yönəlsə  $k_2 \gg k_1$  ( $k_2 \gg k_1 c_A c_B$ , onda (12.15) tənliyinə görə

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B c_K \quad (12.17)$$

Bu halda yenə də reaksiya sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasib olur. Reaksiya iki tərtibli olur, başlanğıc maddələrin hər birinə görə reaksiya bir tərtibli olur.

(12.8) katalitik reaksiyasının başqa mexanizmlə baş verməsinə baxaq. Bu halda qəbul edək ki, katalizator əvvəlcə başlanğıc maddələrin biri ilə aralıq kompleks əmələ gətirir, sonradan aralıq birləşmə ikinci başlanğıc maddə ilə reaksiyaya girərək məhsula çevrilir və katalizator sərbəst halda ayrılır.



Bu halda aralıq birləşmə başlanğıc maddələrlə tarazlıqda olmur. Bu aralıq birləşmələr *Vant-Hoff birləşmələri* adlanır. Bu reaksiyaya stasionar qatılıq üsulunu tətbiq edək. Qəbul edək ki, reaksiya baş verdikdən müəyyən bir müddət sonra  $AK^*$  birləşməsinin qatılığı sabit olur.  $AK^*$  aralıq birləşməsinin qatılığının zamandan asılılıq tənliyini (12.18) və (12.19) tənliklərindən müəyyən edə bilərik

$$\frac{dc_{AK^*}}{dt} = k_1 c_A (c_k - c_{AK^*}) - k_2 c_B c_{AK^*}$$

Stasionor hal üçün  $\frac{dc_{AK^*}}{dt} = 0$  olduğundan

$$k_1 c_A (c_k - c_{AK^*}) - k_2 c_B c_{AK^*} = 0$$

Buradan

$$c_{AK^*} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_1 c_A + k_2 c_B} \quad (12.20)$$

(12.19) sonuncu mərhələ olduğundan reaksiya sürəti

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_B C_{AK^*} \quad (12.21)$$

(12.20) tənliyindən aralıq kompleksin qatılığını nəzərə alsaq

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 k_1 \frac{C_A C_B C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B} \quad (12.22)$$

Bu tənliyi araşdıraq. a) əgər  $k_1 C_A \gg k_2 C_B$  olarsa, reaksiya sürəti

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_B C_K \quad (12.23)$$

b) əgər  $k_1 C_A \ll k_2 C_B$  olarsa onda reaksiya sürəti

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_K \quad (12.24)$$

Göründüyü kimi, hər iki halda reaksiya sürəti başlanğıc maddələrə görə bir tərtibli olur. (12.16), (12.17), (12.23), (12.24) tənliklərindən görünür ki, verilmiş reaksiya üçün təklif etdiyimiz mexanizmdən asılı olmayaraq reaksiya sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütnasib dəyişir. Qeyd edək ki, homogen katalizdə bu hal katalizatorun qatılığı kiçik olduqda həmişə ödənilir. Yalnız katalizatorun qatılığı böyük olduqda ödənilməyə bilər. Çünki, belə halda limitləyici mərhələ kənar mərhələlər (məs., diffuziya) ola bilər.

Həmçinin qeyd edək ki, reaksiyanın hansı mexanizmlə baş verdiyini müəyyən etmək üçün reaksiya üçün təklif olunan mexanizm üçün kinetik tənlik müəyyənləşir və onlar təcrübədən alınmış tənliklə müqayisə edilir. Əgər üst-üstə düşmə olarsa, deməli reaksiya həmin mexanizmlə baş verir. Tənliklər üst-üstə düşmürsə, reaksiya həmin mexanizmlə baş vermir və reaksiya üçün digər mexanizm təklif olunur.

\* Aralıq birləşmələr adətən davamsız olurlar. Sərbəst halda mövcud olmurlar (bəzən sərbəst alınirlar). Aralıq birləşmələrin olması və onun təbiəti haqqda fikirlər sistemin müəyyən fiziki-kimyəvi xassələrini ölçməklə müəyyənləşir. Məs., hidrogen-peroksidinin parçalanmasında bixromat ionları katalizatorudur. Reaksiya gedişində narıncı rəng sarı rəngə çevrilir, reaksiya

sonunda narıncı rəng yenidən bərpa olunur. Deməli, bu reaksiya zamanı aralıq xromat ionları (sarı) alınır.

### 12.3. Turşu-əsas katalizi

Məhlullarda baş verən bir çox reaksiyalarda katalizator turşu və ya əsas olur. Turşu və əsasın iştirakı ilə reaksiya sürətinin artması *turşu-əsas katalizi* adlanır. Qəbul edək ki,



reaksiyasında başlanğıc S maddəsinə (adətən onu katalitik reaksiyanın substrantı adlandırırlar) görə kinetik tənlik bir tərtiblikdir

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S] \quad (12.26)$$

Məhlulda gedən birtərtibli reaksiyanın sürət sabiti k məhlulda olan və katalitik təsir göstərən ion və molekulların qatılığının xətti funksiyası ola bilər, yəni

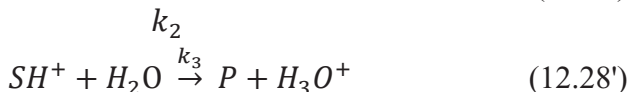
$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \quad (12.27)$$

Burada HA məhlulda olan zəif turşu,  $A^-$  onun anionudur,  $k_0$  -katalitik təsir göstərən ion və molekulların qatılığı çox kiçik olduqda sürət sabitidir.

$k_{H^+}$ ,  $k_{OH^-}$ ,  $k_{HA}$  və  $k_{A^-}$  katalitik əmsallarının qiymətlərini təcrübi müəyyən etmək olar. Hansı həddin reaksiyanın kinetikasında əsas rolu oynamasına görə turşu-əsas katalizinin tipləri müəyyənləşdirilir. Bu hədd  $k_{H^+}[H^+]$  olduqda proses *spesifik turşu katalizi*;  $k_{OH^-}[OH^-]$  olduqda *spesifik əsasi kataliz*;  $k_{HA}[HA]$  olduqda *ümumi turşu katalizi*;  $k_{A^-}[A^-]$  olduqda *ümumi əsasi kataliz* adlanır.

(12.25) reaksiyasının iki mexanizmlə baş verməsinə baxaq. Birinci mexanizmdə əvvəlcə AH turşusundan proton S

substratına ötürülür (bu mərhələ dönəndir). Sonra substratın turşu forması su molekulu ilə reaksiyaya girib P məhsulunu əmələ gətirir



Substratın turşu formasının qatılığını stasionar qəbul etsək, yaza bilərik (*duru məhlullarda reaksiya nəticəsində suyun qatılığı praktiki dəyişmir. Ona görə də aşağıdakı tənlikdə  $k_3$  qarşısında  $[H_2O]$  vurulması yoxdur*)

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][HA] - \{k_2[A^-] + k_3\}[SH^+] = 0 \quad (12.29)$$

Buradan

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HA]}{k_2[A^-] + k_3} \quad (12.30)$$

(12.28') tənliyinə görə reaksiya məhsulunun əmələgəlmə sürəti

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[SH^+] = k_3 \frac{k_1[S][HA]}{k_2[A^-] + k_3} \quad (12.31)$$

Əgər  $k_2[A^-] \gg k_3$  olarsa, onda

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 \frac{k_1[S][HA]}{k_2[A^-]} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K} [S][H^+] \quad (12.32)$$

Burada  $K$  həddi  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  prosesinin tarazlıq sabitidir. (12.32) tənliyindən görünür ki, bu halda proses spesifik turşu katalizidir. Baxmayaraq ki, birinci mərhələdə proton HA turşusundan ayrılır.

Əgər  $k_2[A^-] \ll k_3$  olarsa, onda (12.31) tənliyindən alırıq

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[S][HA] \quad (12.33)$$

Bu halda proses ümumi turşu katalizidir.

İkinci mexanizmdə substratın turşu forması su molekulu ilə deyil,  $A^-$  əsası ilə reaksiyaya girir



Yenə də stasionar qatılıqlar üsulundan istifadə etsək, alarıq

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][HA] - \{k_2[A^-] + k_3[A^-]\}[SH^+] = 0 \quad (12.35)$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HA]}{k_2[A^-] + k_3[A^-]} \quad (12.36)$$

(12.34') və (12.36) tənliklərinə görə reaksiya məhsulunun əmələgəlmə sürəti

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[SH^+][A^-] = k_3 \frac{k_1[S][HA]}{k_2 + k_3} \quad (12.37)$$

Sonuncu tənlikdən görünür ki, ikinci mexanizm həm  $k_2 \gg k_3$ , həm də  $k_2 \ll k_3$  olduqda ümumi turşu katalizinə gətirir.

\**Arreniusa* görə sulu məhlulda  $H^+$  ionu əmələ gətirən maddələr turşular,  $OH^-$  ionu əmələ gətirənlər əsaslardırlar. *Brenstedə* görə proton donorları turşular, proton akseptorları əsaslardırlar. *Lyuisə* görə bölünməmiş elektron cütünün akseptoru turşu, donoru əsasdır. Ona görə də yuxarıdakı  $A^-$  anionu Brensted əsasıdır. Yuxarıda yazılanlara əsasən deyə bilərik: spesifik turşu və spesifik əsas katalizində katalizator Arrenius turşusu və əsası olur; ümumi turşu və ümumi əsas katalizində katalizator Brensted turşusu və əsası olur; elektrofil və nukleofil katalizdə katalizator Lyuis turşusu və əsası olur. *Biz sonuncu hala baxmadıq.*

## 12.4. Fermentativ kataliz

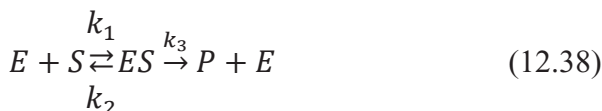
Canlı orqanizmlərdə çoxsaylı reaksiyaları kataliz edən fermentlər (enzimlər) daha maraqlı katalizatorlardırlar. Fermentlər aşağı temperaturda yüksək katalitik aktivliyə və yüksək seçiciliyə malik olurlar. Fermentlər zülal olub amin turşu qalıqlarından təşkil olunmuşlar (iri molekullu polipeptidlərdirlər). Onların nisbi molekul kütləsi  $10^4$ - $10^7$  arası dəyişir. Fermentlərin xassələri



onların tərkibində amin turşusu qalıqlarının birləşmə arıdıçılığından asılıdır. Fermentlərin katalitik təsiri onların molekulalarında müəyyən aktiv sahələrin olması ilə əlaqədardır. Təbiətindən asılı olaraq ferment bir və ya bir neçə reaksiyanın gedişinə katalitik təsir göstərir. Kristal fermentlərin nizamlı quruluşunu pozan bütün xarici amillər onların katalitik xassələrinin itirilməsinə səbəb olur.

Fermentativ katalizdə reaksiya sürəti adətən fermentin qatılığı ilə düz mütənəsb olur. Substratın kiçik qatılıqlarında reaksiya substrata görə bir tərtibli, böyük qatılıqlarda substata görə sıfır tərtibli olur. Yəni, substratın qatılığından asılı olmur.

Ferment (E) iştirakında substratın (S) məhsula (P) çevrildiyi ən sadə reaksiyaya baxaq ( $S \rightarrow P$ ). Mixaelis bu reaksiyanın kinetikasını miqdari təsvir etmək üçün iki mərhələdən ibarət mexanizm təklif etmişdir



Birinci mərhələ dönən və yüksək sürətlidir, ikinci mərhələ dönməyən və yavaş sürətlidir. Ferment substratla qarışdırıldıqda ferment substrat ilə aralıq birləşmə ES əmələ gətirir. Bəzən bu aralıq birləşməyə ferment-substrat kompleksi də deyilir.

Bu mexanizm üçün reaksiya sürəti yekun məhsulun əmələgəlmə sürəti ilə müəyyənləşir

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] \quad (12.39)$$

Aralıq ES birləşməsinin əmələgəlmə sürəti aşağıdakı kimi olur

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (12.40)$$

Tənliklərin dəqiq analitik həlli yoxdur, onları həll etmək üçün kvazi tarazlıq və stasionar qatılıqlar üsullarını tətbiq etmək olar. Stasionar qatılıqlar üsulu ilə kinetik tənliyi müəyyən edək. Reaksiya başladıqdan müəyyən müddət sonra ES aralığı birləşməsinin qatılığı stasionar olur, yəni zaman keçdikcə dəyişmir. Onda

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (12.41)$$

olur.

(12.40) tənliyində  $E$  sərbəst fermentin qatılığıdır. Təcrübədə onun qiymətini müəyyən etmək mümkün olmur. Onu təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlərlə ifadə edək. Aydındır ki, fermentin ümumi qatılığı  $[E]_0$  onun sərbəst qatılığı ilə ferment-substrat kompleksinin qatılıqları cəminə bərabərdir

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (12.42)$$

Buradan  $[E] = [E]_0 - [ES]$ . Bunu və (12.41) ifadəsini (12.40) tənliyində nəzərə alsaq, ES qatılığı üçün alarıq

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

Tənliyin sürət və məxrəcini  $k_1$ -ə bölək

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$$

İUPAC qərarına görə

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (12.43)$$

kəmiyyəti *Mixaelis sabiti* adlanır. Onda

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M} \quad (12.44)$$

Sonuncunu (12.39) tənliyində nəzərə alsaq, reaksiya sürəti üçün alarıq

$$v = k_3 \cdot \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M} \quad (12.45)$$

(12.39) tənliyindən görünür ki, əgər  $[ES] = [E]_0$  olarsa (fermentin hamısı aktiv kompleksin tərkibinə daxil olduğundan ferment-substrat kompleksinin qatılığı maksimal olur), prosesin sürəti maksimal olur

$$v_{max} = k_3[E]_0 \quad (12.46)$$

Bunu (12.45) tənliyində nəzərə alsaq

$$v = v_{max} \cdot \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (12.47)$$

Qeyd edək ki, (12.45) və (12.47) tənlikləri **Mixaelis-Menten tənlikləri** adlanır. Bu tənliklər reaksiya sürətinin substratın və fermentin qatılığından asılılığını izah edir. Substratın kiçik qatılıqlarında  $K_M \gg [S]$ , onda  $v = v_{max} \cdot \frac{[S]}{K_M} = k'[S]$ . Yəni, proses substrata görə bir tərtibli olur. Substratın böyük qatılıqlarında  $K_M \ll [S]$  olduğundan  $v = v_{max} = const$  olur. Proses substrata görə sıfır tərtibli olur. Substratın həm kiçik, həm də böyük qatılıqlarında reaksiya fermentin ilkin qatılığına  $[E]_0$  görə bir tərtibli olur.

Həmçinin (12.47) tənliyində  $K_M = [S]$  yazsaq, onda  $v = \frac{v_{max}}{2}$  olur. Yəni, substratın qatılığı Mixaelis sabitinə bərabər olduqda reaksiya sürəti maksimal sürətin yarısına bərabər olur.

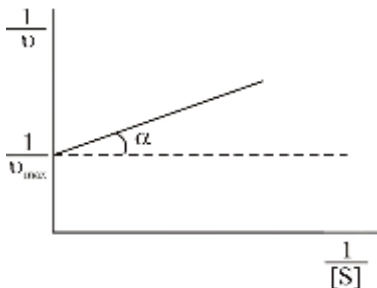
(12.47) tənliyindən Mixaelis sabitini və maksimal sürəti hesablamaq üçün tənlik almaq olar. Bunun üçün tənliyi aşağıdakı kimi yazaq

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{v_{max}[S]} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (12.48)$$

Göründüyü kimi,  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$  asılılığının qrafiki xəttidir (şəkil

12.2). Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça  $\frac{1}{v_{max}}$ -dir. Düz

xəttin meyl bucağının tangesi  $tg\alpha = \frac{K_M}{v_{max}}$ . Bunlardan istifadə edərək  $K_m$  və  $v_{max}$  qiymətləri hesablanıla bilər.



**Şəkil 12.2.** Fermentativ katalizdə  $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$  asılılığının qrafiki

\* Fermentlərin katalitik aktivliyi bəzi maddələrin (inhibitorların) təsiri nəticəsində azalır. Fermentativ kataliz üçün substratın adsorbsiyası və onun katalitik mərkəzin aktiv qruplarına nəzərən ciddi oriyentasiyası vacibdir. Ancaq fermentin katalitik aktivliyini zəiflətmək üçün onun adsorbsiya mərkəzinin hər hansı aktiv qrupunun inhibitorla tutulması kifayətdir. Birləşmələr katalitik mərkəzlə möhkəm komplekslər əmələ gətirməklə (məs.,  $H_2S$ , sianidlər), fermentin karbonil qrupu ilə qarşılıqlı təsirdə olmaqla, ya da zülalı denaturasiya etmək qabiliyyəti hesabına (məs., ağır metal duzları) inhibitor xassəsi göstərilir.

Qeyd edək ki, substrat və ya reaksiya məhsulu ilə struktur-oxşar olan maddələr adətən fermentin aktiv katalitik mərkəzi ilə birləşib fermentin katalitik aktivliyini azaldırlar.

\*Fermentlər kimyəvi quruluşlarına görə deyil, kataliz etdikləri reaksiyaların tiplərinə və substratların növünə görə təsnif olunurlar. Beynəlxalq təsnifata görə fermentlər altı böyük sinfə bölünürlər

Sınıf	Kataliz etdikləri reaksiyalar
Oksidoreduktozlar	Oksidləşmə-reduksiya (elektron və protonun ötürülməsi)
Transferazlar	Atomlar qrupunun ötürülməsi (hidrogen atomundan başqa)
Hidrolazlar	Müxtəlif rabitələrin hidrolizi
Liazlar	Atom qruplarının çıxması hesabına ikiqat rabitənin yaranması və ya ikiqat rabitəyə birləşmə
İzomerazlar	Atom qruplarının molekul daxili yerdəyişməsi

Liqazlar	hesabına izomer formanın əmələ gəlməsi ATF enerjisi hesabına iki molekulun C-C, C-O, C-S, C-N rabitələri əmələ gətirməklə birləşməsi
----------	--

\*(12.45) tənliyində substratın verilmiş andaki qatılığı  $[S]$  əvəzinə ilkin qatılığını  $[S]_0$  yazsaq, reaksiyanın başlanğıc anında məhsulun əmələgəlmə sürəti üçün alarıq

$$v_0 = k_3 \frac{[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M} = v_{max} \frac{[S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (12.49)$$

Mixaelis sabitinin fiziki mənasını bu tənlikdən müəyyən etmək olar: Mixaelis sabiti ədədi qiymətcə substratın o qatılığına bərabərdir ki, bu qatılıqda fermentin aktivliyi onun maksimal aktivliyinin yarısına bərabər olur.

Qeyd edək ki,  $K_M$  və  $[S]_0$  qatılıq ölçüsünə malikdirlər və ona görə də eyni qatılıq vahidi ilə ifadə olunmalıdırlar.  $K_M$ -in ədədi qiyməti adətən  $10^{-2}$  –  $10^{-8} \frac{mol}{l}$  arası dəyişir, asanlıqla təkrar olunur və fermentin qatılığından asılı olmur.  $K_M$  qiyməti temperaturdan, mühitin pH-dan, mühidə inhibitor və aktivator rolunu oynayan maddələrin olmasından asılıdır.

Əgər verilmiş mexanizm üçün  $k_3 \ll k_2$  olarsa (biz belə qəbul etmişdik), onda

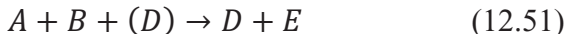
$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = \frac{k_2}{k_1} = K_S \quad (12.50)$$

olur. Burada  $K_S$  -substrat sabitidir, yəni ferment-substrat kompleksinin dissosiasiya sabitidir (bax:12.38 tənliyi). Bu halda Mixaelis sabitinə fermentin substrata hərisliyini xarakterizə edən kəmiyyət kimi baxmaq olar. Ümumi halda  $K_M \geq K_S$  və  $K_M$ -in eksperimental qiyməti  $K_S$ -in maksimal qiymətini verir.

## 12.5. Avtokatalitik reaksiyalar

Əgər reaksiya məhsulları həmin reaksiyaya katalitik təsir göstərirərsə, belə reaksiyalar **avtokatalitik reaksiyalar** adlanırlar. Bu reaksiyalar əsil mənada katalitik deyillər. Belə ki, bunlarda katalizator son məhsul kimi alınaraq toplanır. Uyğun olaraq katalizatorun qatılığı sabit qalmayıb, artır və katalizin əsas əlamətlərindən biri (katalizin sonunda katalizatorun miqdarının sabit qalması) ödənilmir.

Homogen avtokatalitik reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərə bilərik



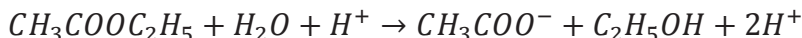
burada D reaksiya məhsulu-katalizatorudur.

Avtokatalitik reaksiyaların sürətinin qatılıqdan, zamandan və digər faktorlardan asılılığı müxtəlif avtokatalitik reaksiyalar üçün getmə mexanizmindən və şəraitindən asılı olaraq müxtəlifdir. Ancaq, qapalı sistemlərdə baş verən avtokatalitik reaksiyalar üçün reaksiya sürətinin katalizatorun qatılığından və ya zamandan asılılığında maksimumun olması və məhsul-katalizatorun başlanğıc qatılığı kiçik olduqda induksiya periodunun mövcudluğu ümumidir.

Avtokatalitik reaksiyaların sürəti üçün tənliklərin forması müxtəlif olduğundan bu reaksiyaların kinetikasına (12.51) ümumi tənliyinə cavab verən konkret reaksiya (məs., etilasetat efirinin hidrolizi) misalında baxaq.

Qəd edək ki, mürəkkəb efirlərin hidrolizi tipik avtokatalitik reaksiyalardır. Bunlarda katalizator rolunu turşu (daha dəqiq  $H^+$  ionu) oynayır. Əvvəlcədən qüvvətli turşu əlavə edildikdə (efirin miqdarı suyun miqdarı ilə müqayisədə çox azdır) reaksiyanın kinetik tənliyi sürət sabiti turşunun qatılığına mütənasib olan adi bir tərtibli kimi olur.

(12.51) tənliyinə uyğun olaraq etilasetat efirinin hidrolizini aşağıdakı kimi yaza bilərik



Reaksiyının kinetik tənliyini müəyyən etmək üçün qəbul edək ki, ilkin anda efirin qatılığı  $c_0$  –dir və  $t$  müddətində hidrolizə uğrayan efirin qatılığı  $x$ -dir ( $x$  həmçinin əmələ gələn sirkə turşusunun qatılığıdır). Həmçinin ilkin neytral məhlulda reaksiya kiçik olsa da sonlu sürətə malikdir ki, onun sürət sabiti  $k_0$  –dir. Onda reaksiyanın ümumi sürəti aşağıdakı kimi olar

$$v = \frac{dx}{dt} = k_0(c_0 - x) + kx(c_0 - x) \quad (12.52)$$

Tənlikdə birinci hədd qeyri-katalitik reaksiyanın sürətinə, ikinci hədd katalizatorun qatılığına mütənasib olan katalitik reaksiyaya uyğundur. Əvvəl  $c_0 - x$ , sonra  $k$  həddini mötərizə xaricinə çıxarsaq, alarıq

$$\frac{dx}{dt} = k \left( \frac{k_0}{k} + x \right) (c_0 - x) \quad (12.53)$$

Dəyişənləri qruplaşdıraraq

$$\frac{dx}{\left(\frac{k_0}{k} + x\right)(c_0 - x)} = k dt \quad (12.54)$$

Tənliyi inteqrallasaq, reaksiyaya girən efirin qatılığının zamandan asılılığını alarıq

$$x = c_0 \cdot \frac{k_0 [e^{(k_0 + kc_0)t} - 1]}{kc_0 + k_0 e^{(k_0 + kc_0)t}} \quad (12.55)$$

(12.55) tənliyindən görünür ki,  $t=0$  olduqda  $x=0$  olur,  $t \rightarrow \infty$  olduqda  $x = c_0$  olur ( $e^{(k_0 + kc_0)t}$  həddi ilə müqayisədə  $kc_0$  və 1 hədlərini nəzərə almamaq olar).

Ümumiyyətlə, tipik avtokatalitik reaksiyalar üçün  $x = f(t)$  asılılığı əyrisi əyilmə (dönüş) nöqtəsinə malik S-formasında olur.  $x$ -in zamana görə ikinci tərtib törəməsini sıfıra bərabər edib, əyilmə nöqtəsinə uyğun zamanı müəyyən edə bilərik

$$t_{\text{əyilmə}} = \frac{\ln \frac{c_0 k}{k_0}}{k_0 + c_0 k} \quad (12.56)$$

(12.56) ifadəsindən görüldüyü kimi, əyilmə müddəti sürət sabitləri ilə müəyyənləşir və katalitik reaksiyanın sürət sabiti böyük olduqca kiçilir. (12.56) ifadəsini (12.55) tənliyində yazmaqla əyilmə nöqtəsində  $x$ -in qiymətini tapa bilərik ( $kc_0 - 1 \approx kc_0$ )

$$x_{\text{əyilmə}} = \frac{c_0}{2} \quad (12.57)$$

Göründüyü kimi, əyilmə nöqtəsinə uyğun reaksiyaya daxil olan maddənin qatılığı sürət sabitlərindən asılı olmayıb, ilkin qatılığın yarısına bərabər olur.

Aydındır ki,  $x = f(t)$  asılılığında əyilmə nöqtəsində bucaq əmsalı  $\left(\frac{dx}{dt}\right)$  maksimal qiymətə malikdir. Ona görə deyə bilərik ki, əyilmə nöqtəsində avtokatalitik reaksiyanın sürəti maksimal olur. Ümumiyyətlə,  $x \approx \frac{c_0}{2}$  olduqda reaksiya sürətinin maksimal olması avtokatalitik reaksiyalar üçün xarakterikdir.

## 12.6. Heterogen kataliz və onun əsas xüsusiyyətləri

Heterogen katalitik reaksiyalarda katalizator və reaksiyada iştirak edən maddələr müxtəlif fazalarda yerləşirlər. Adətən katalizator bərk halda olur (metallar, oksidlər, duzlar və s.) və “qaz-bərk cisim” və “maye-bərk cisim” sistemlərində baş verən heterogen katalizdən sənayedə geniş istifadə olunur. Çox az halda maye katalizatorlar da (sulfat və ortofosfat turşuları, su və ya üzvi həlledicilərdə aktiv maddələrin məhlulları) tətbiq olunur.

Heterogen katalizin mexanizmi prinsipcə homogen katalizin mexanizmindən fərqlənir. Katalizatorun səthində atom və atom qrupları reaksiyaya girən maddələrlə aktiv kompleks və ya davamsız aralıq birləşmələr əmələ gətirirlər. Nəticədə hər hansı termodinamik mümkün istiqamətdə aktivləşmə enerjisi azalır və bu reaksiya sürətlənir. Həmçinin katalizator iştirakında aktiv kompleksin aktivləşmə entropiyasının dəyişməsinə də nəzərə almaq lazımdır. Ancaq heterogen katalizin mexanizmi homogen katalizdən daha nürəkkəb olur. Bunun səbəbi ilk növbədə heterogen katalizdə əlavə mərhələlərin (reaksiya girən maddələr



katalizator səthinə diffuziya edir və səthdə adsorbsiya olunurlar; reaksiya məhsulları katalizator səthindən desorbsiya edib, səthdən uzaqlaşır) baş verməsidir.

Heterogen katalizatorların bəzi xüsusiyyətlərinə baxaq. Katalizatorun aktivliyi katalizatorun tərkibindən, səthinin ölçüsündən və quruluşundan asılı olur. Katalizatorun səthinin sahəsi onun hissəciklərinin ölçüsündən asılıdır. Hissəciklərin ölçüsü kiçik olduqca səthin sahəsi böyük olur. Katalizatorun vahid kütləsinə düşən səthi onun xüsusi səthi adlanır

$$S_{xüs} = \frac{S}{m} \quad (12.58)$$

Heterogen katalizdə katalitik təsiri katalizatorun səthində aktiv mərkəzlərin olması ilə əlaqələndirirlər. İlk dəfə Teylor (1925) metal katalizatorların zəhərlənmə hadisəsini analiz edərək göstərmişdir ki, katalizatorun səthi bircinsli olmur və katalitik reaksiya onun səthinin yalnız müəyyən sahələrində (aktiv mərkəzlərdə) baş verir. Teylorə görə aktiv mərkəzləri metalın kristal qəfəsi ilə zəif birləşmiş atomlar əmələ gətirirlər. Bu atomlar kordinasion doymamış olurlar. Ona görə də katalizatorun səthi bircinsli olmamalıdır. Bunun üçün katalizatorun haırlanma şəraiti tarazlıq şəraitindən uzaq olmalıdır. Məs., NiO katalizatorunu  $NiCO_3 \xrightarrow{t} NiO + CO_2$  reaksiyası ilə alırlar. Zaman keçdikcə katalizatorun aktivliyini özbaşına itirməsi (katalizatorun qocalması) termodinamik daha davamlı hala keçməsi ilə izah olunur.

Ovuntu halında xüsusi səthi böyük olduğundan katalizatorların aktivliyi yüksək olur. Ancaq, praktikada katalizatorlardan ovuntu halında istifadə etmirlər. Çünki, bu halda əvvəla katalizator reaksiyada iştirak edən maye və ya qaz tərəfindən yuyularaq aparılır. Digər tərəfdən əgər proses 300-500

$C^{\circ}$  və daha yüksək temperaturda baş verirsə, toz hissəcikləri birləşərək iriləşirlər və aktivliklərini itirirlər. Buna görə də çox vaxt katalizator reaksiyaya gedən şəraitdə davamlı, inert və böyük səthə malik olan daşıyıcı (astar) maddələr üzərinə çəkilir (məs., azbest, şamot və s.). Daşıyıcılar katalizatorun səthini artırmağa və onun hissəciklərinin bir-birinə yapışmasının qarşısını almağa imkan verir.

Heterogen kataliz adsorbsiya hadisəsi ilə əlaqədardır. Adsorbentin adsorbsiya etdiyi qazın və ya həll olan maddənin miqdarı adsorbent və adsorbatın təbiətindən, temperaturdan, adsorbatın qatılığından asılıdır. Adsorbsiya özbaşına baş verən prosesdir. Ona görə də bu proses üçün  $\Delta G < 0$ . Adsorbsiya zamanı adsorbat molekulları nisbətən nizamsız haldan daha nizamlı hala keçdiklərindən proses üçün  $\Delta S < 0$  olur. Onda  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$

Başqa sözlə, adsorbsiya prosesi ekzotermik prosesdir və ona görə də Le-Şatlye prinsipinə görə temperatur artdıqca adsorbsiya zəyifləyir. Bu həm fiziki, həm də kimyəvi adsorbsiyaya aiddir. Qeyd edək ki, adətən fiziki adsorbsiya dönməyən, kimyəvi adsorbsiya dönməyən olur.

Katalizatorun səthində aktiv mərkəzlərin olmasını katalizatorun zəhərlənməsi sübut edir. Məs., ammoniyakın sintezi reaksiyasında dəmir katalizatoru üçün su buxarı zəhərdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu halda dəmir katalizatorunda ümumi adsorbsiya oluna bilən suyun 10-15%-i adsorbsiya olunduqda katalizator öz aktivliyini təqribən 70% itirir. Bu onu göstərir ki, katalizator səthinin yalnız müəyyən hissəsi aktiv olur.

Qeyd edək ki, müxtəlif reaksiyalar üçün eyni bir katalizatorun müxtəlif sahələri aktiv mərkəzlər ola bilərlər. Məs.,  $CO_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} H_2O + CO$  reaksiyasında sistemə  $CH_4$  əlavə etdikdə

katalizatorun aktivliyi kəskin azalır. Lakin  $NO_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} NO + H_2O$  reaksiyasında metan əlavə olunması Ni katalizatorunun aktivliyinə praktiki təsir göstərmir. Bu, onu göstərir ki, eyni katalizatorun səthində müxtəlif reaksiyalar zamanı aktiv mərkəzlər müxtəlif olur.

Bəzi halda iki və ya daha çox katalizatorun qarışığı ayrılıqda götürülmüş katalizatora nəzərən daha güclü katalitik təsir göstərir. Belə katalizatorlar **qarışıq katalizatorlar** adlanırlar. Məs.,  $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ,  $ZnO-Cr_2O_3$  və s. Bu katalizatorların aktivliyi tərkibdən asılı olaraq dəyişir.

Bəzi hallarda verilmiş reaksiya üçün katalizator olmayan maddəni katalizatora əlavə etdikdə katalizatorun aktivliyi artır. Belə maddələr **promotorlar** və ya **aktivatorlar** adlanırlar. Bu hadisə promotorlaşma adlanır. Promotorların təsir mexanizmi mürəkkəb və çoxtərəflidir. Promotorları 2 qrupa bölmək olar:

**a) Quruluş əmələ gətirən promotorlar.** Onlar katalizatorun kristallarının ölçüsünün artmasının qarşısını alırlar, katalizatorun səthini və nəticədə onun aktiv fazasını stabilləşdirirlər.

**b) Modifikasiyaedici promotorlar** katalizatorun aktiv fazasının quruluş və kimyəvi tərkibinə təsir göstəririlər. Katalizatorun xüsusi aktivliyini artırırlar. Promotorlar verilmiş katalizator üçün spesifik olurlar. Məs.,  $NH_3$ -ün sintezində Fe katalizatora promotor kimi bir neçə faiz  $Al_2O_3$  və  $K_2O$  əlavə olunur. Burada  $Al_2O_3$  quruluş əmələ gətirən əlavədir və səthi stabilləşdirərək katalizatorun aktiv mərkəzlərinin birləşməsinin (yapışmasının) qarşısını alır.  $K_2O$  modifikasiyaedici əlavədir və katalizatorun aktiv fazasını formalaşdırır. Hər iki əlavənin nəticəsində katalizatorun aktivliyi və işləmə müddəti artır.

Qeyd edək ki, katalizatorun maksimal aktivliyi promotorun müəyyən qatılığında müşahidə olunur və promotorlar katalizatora katalizatorun hazırlanması zamanı əlavə edilirlər.

Promotorları qarışıq katalizatorlardan fərqləndirmək lazımdır. Qeyd etdiyimiz kimi, promotor verilmiş reaksiya üçün katalitik aktivliyə malik olmur. Qarışıq katalizatorun hər bir komponenti verilmiş reaksiya üçün katalitik aktivliyə malik olur.

Heterogen katalizdə katalizatorlar zəhərlərin təsirinə daha həssasdırlar. Katalizatorun zəhərlənməsi dönən və dönməyən olur. Məs., ammoniyakın sintezində istifadə olunan dəmir katalizatoru molekulyar oksigenlə dönən zəhərlənir və aktivliyini itirmiş katalizatorun üzərindən hidrogen və azot qarışığı buraxmaqla katalizatorun aktivliyini bərpa etmək olur. Bu katalizator kükürlə zəhərləndikdə katalitik aktivliyi bərpa etmək olmur.

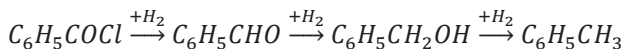
Heterogen katalizdə katalizatorun aktivliyinin azalması yalnız zəhərlənmə nəticəsində deyil, həmçinin katalizatorun qocalması hesabına da baş verə bilər. Qocalma aşağıdakı səbəblərdən mümkündür: səthi təbəqədə yenidən kristallaşma (yüksək temperaturlarda); incə xırdalanmış termodinamik davamsız aktiv strukturdan kiçik səthə malik stabil böyük kristallik strukturun əmələ gəlməsi; əlavə reaksiyaların getməsi hesabına katalizatorun səthini digər məhsulların tutması; daşıyıcının struktur və ya tərkibinin dəyişməsi və s.

\*Maye katalizatorların səthləri bircinsli olduğundan və maye katalizatorlar zəhər təsirinə az həssas oluqlarından aktiv mərkəz anlayışı onlara aid edilmir.

\*Qeyd etdiyimiz kimi, heterogen katalizdə katalizator reaksiyaya daxil olan maddələrlə səthi aralıq birləşmələr əmələ gətirir. Bu aralıq birləşmələrin davamlığı reaksiya məhsullarının davamlılığından az olur. Əks halda səthi aralıq birləşmələr katalizatorun səthini örtür və katalizator aktivliyini itirir.

\*Bəzən katalitik zəhərin təsiri prosesi arzuolunan istiqamətdə aparmağa imkan verir. Məs., platin katalizatoru iştirakında benzol məhlulunda benzoil

xloridin hidrogenləşməsi ardıcıl çevrilmələr nəticəsində toluolun alınması ilə nəticələnir



Ancaq platinin az miqdarda kükürlü birləşmələrlə zəhərlənməsi (kükürlü birləşməni ilkin reaksiya qarışığına əlavə etməklə və ya həlledici kimi təmizlənməmiş benzol istifadə etməklə) prosesi daha qiymətli məhsul olan benzaldehydin alınma mərhələsində saxlamağa imkan verir.

## 12.7. Heterogen katalitik reaksiyaların kinetikasi

Digər heterogen proseslər kimi heterogen katalitik reaksiyalar da bir neçə mərhələdə baş verirlər. Heterogen katalizdə əsas mərhələlər aşağıdakılardır:

- başlanğıc maddələrin katalizatorun səthinə diffuziyası;
- başlanğıc maddələrin katalizator səthində adsorbsiyası;
- adsorbsiya olunmuş başlanğıc maddələrin reaksiya məhsullarına çevrilməsi;
- reaksiya məhsullarının katalizator səthindən desorbsiyası;
- reaksiya məhsullarının katalizator səthindən uzaqlaşması.

Hansı mərhələnin reaksiya sürətini müəyyən etməsindən asılı olaraq reaksiya *diffuziya sahəsində* (yavaş mərhələ diffuziyadır), *kinetik sahədə* (yavaş mərhələ kimyəvi reaksiyadır), *adsorbsiya sahəsində* (yavaş mərhələ adsorbsiya və ya desorbsiyadır) və ya *keçid sahəsində* (müxtəlif mərhələlərin sürətləri bir-birinə yaxındır) baş verə bilər.

Biz müxtəlif tip kimyəvi reaksiyaların kinetikasına baxmışıq. İndi isə əvvəlcə qısa şəkildə diffuziya və adsorbsiya proseslərinin kinetikasına, sonra isə keçid sahəsində baş verən heterogen katalitik reaksiyaların kinetikasına baxaq.

Diffuziya axınının sürəti (vahid en kəsiyindən vahid zamanda keçən maddə miqdarı) Fikin birinci qanunu ilə müəyyənləşir

$$-\frac{dn}{Sdt} = D \frac{dc}{dl} \quad (12.59)$$

Burada  $D$ -diffuziya əmsalı (vahidi  $-\frac{m^2}{san}$ );  $S$ -en kəsiyinin sahəsi;  $\frac{dc}{dl}$ -qatılıq qradientidir. Mənfi işarəsi ona görə yazılır ki, diffuziya qatılığın azalması istiqamətində baş verir.

Diffuziya qanununu daha sadə təqribi ifadə ilə əvəz etmək olar

$$-D \frac{dc}{dl} = \beta \Delta c \quad (12.60)$$

$\beta$ -diffuziyanın sürət sabitidir (vahidi  $-\frac{m}{san}$ ), qiyməti diffuziya əmsalına mütənəsibdir.  $\Delta c$  – sonlu qatılıqlar fərqidir. (12.60) tənliyini (12.59) ifadəsində nəzərə alsaq, diffuziya sürəti üçün alarıq

$$-\frac{dn}{Sdt} = \beta \Delta c \quad (12.61)$$

$\Delta c$  kəmiyyəti temperaturdan zəif asılı olduğuna görə diffuziya prosesinin sürətinin temperatur asılılığı diffuziyanın sürət sabitinin ( $\beta$ ) temperatur asılılığı ilə müəyyənləşir. Diffuziya prosesinin aktivləşmə enerjisi 30 kC/mol-dan kiçik olur. Temperatur  $10^\circ\text{C}$  artdıqda diffuziya sürəti 1,2 dəfə artır. Həmçinin reaksiya diffuziya sahəsində getdikdə reaksiyanın sürəti sistemin qarışma dərəcəsiindən də asılı olur.

Adsorbsiya prosesinin sürətini araşdıraq. Bərk cisim səthində qazın adsorbsiyasına baxaq. Prosesə Ləngmürün monomolekulyar adsorbsiya nəzəriyyəsini tətbiq edək. Bu nəzəriyyəyə görə

a) adsorbsiya bərk maddənin bütün səthində deyil, yalnız müəyyən sahələrdə-**adsorbsiya mərkəzlərində** baş verir;

b) səthdə adsorbsiya mərkəzləri bir-birindən fərqlənmirlər. Yəni, səth bircinslidir;

c) adsorbsiya qüvvələri yaxınatəsir qüvvələridir. Ona görə də adsorbsiya mərkəzində bir sorbtiv molekulu sorbsiya olunduqdan sonra, ikinci molekulu adsorbsiya oluna bilmir. Hər bir adsorbsiya mərkəzində yalnız bir adsorbat molekulu adsorbsiya olunduğundan adsorbent səthində monomolekulyar təbəqə alınır;

d) adsorbsiya olunmuş molekular arasında qarşılıqlı təsir yoxdur;

e) adsorbsiya dönmən prosesdir. Adsorbsiya olunmuş molekullar digər adsorbat molekulları ilə dinamik tarazlıqdadırlar.

Adsorbat molekulları ilə tutulmuş adsorbsiya mərkəzlərinin sayının ümumi adsorbsiya mərkəzlərinin sayına olan nisbətini **səthin dolma dərəcəsi** adlandıraraq və bu kəmiyyəti  $\theta$  ilə işarə edək. Səthin dolma dərəcəsi üçün ifadə tapaq. Adsorbsiya sürəti səthin tutulmamış hissəsi  $1 - \theta$  və qazın qatılığı (təzyiqi) ilə düz mütənasibdir

$$v_{ad} = k_{ad}c(1 - \theta) \quad (12.62)$$

Səthdən qaz molekullarının desorbsiya sürəti səthin dolma dərəcəsi  $\theta$  ilə düz mütənasibdir

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (12.63)$$

Tarazlıq halında  $v_{ad} = v_{des}$ . Onda

$$k_{ad}c(1 - \theta) = k_{des}\theta$$

Buradan

$$\theta = \frac{k_{ad}c}{k_{des} + k_{ad}c}$$

$\frac{k_{ad}}{k_{des}} = b$  işarə etsək (b adsorbsiya əmsalı adlanır)

$$\theta = \frac{bc}{1 + bc} \quad (12.64)$$

(12.64) tənliyi *Ləngmürün adsorbsiya izotermi* tənliyi adlanır. Aydındır ki, qazın qatılığı əvəzinə təzyiqini götürsər, Ləngmür adsorbsiya izotermi tənliyi aşağıdakı kimi olar

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (12.64')$$

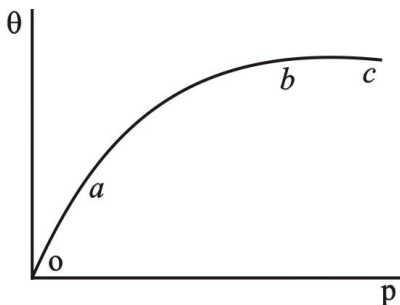
$b = \frac{k_{ad}}{k_{des}} = K$  kəmiyyəti adsorbsiyanın tarazlıq sabitinə bərabərdir. Onun qiymətini  $-RT \ln K_p = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  tənliyinin köməyi ilə müəyyən edə bilərik. Bu tənliyi tətbiq etdikdə alırıq

$$b = b_0 e^{-\frac{\bar{Q}}{RT}} \quad (12.65)$$

Burada  $\bar{Q} = -\Delta H^0$  -adsorbsiya istiliyi;  $b_0$  – temperaturdan asılı olmayan əmsaldır. Sabit temperaturda  $b$  (həmçinin tarazlıq sabiti) sabit olduğundan  $\theta$  kəmiyyəti də sabit olur. Adsorbsiya istiliyi  $\bar{Q}$  adətən müsbətdir. Ona görə də  $b$  və  $\theta$  qiymətləri temperatur artdıqca azalır.

Dolma dərəcəsinin təzyiqdən asılılığı şəkil 12.3-dəki kimidir. (12.64') tənliyi asılılığı izah edir. Kiçik təzyiqlərdə  $bP \ll 1$  və  $\theta = bP$ . Yəni, dolma dərəcəsi təzyiqlə düz mütənəsbdir (şəkildəki əyrinin *oa* hissəsi). Böyük təzyiqlərdə  $bP \gg 1$  və  $\theta = 1$ . Yəni, katalizatorun səthi tamamilə adsorbsiya olunmuş molekullarla tutulur (şəkildəki əyrinin *bc* hissəsi).





**Şəkil 12.3.** İəngmür adsorbsiyasında səthin dolma dərəcəsinin təzyiqdən asılılığı

Heterogen katalitik proses çoxmərhələli olduğundan onun təcrübi müəyyənləşdirilmiş kinetik xarakteristikaları katalizator səthində baş verən kimyəvi reaksiyanın kinetik xarakteristikalarından fərqlənə bilər. Məs., (12.61) tənliyindən görünür ki, diffuziya mərhələsi ilə hüdudlanan heterogen katalitik reaksiyanın təcrübi tapılmış tərtibi katalizator səthində baş verən kimyəvi reaksiyanın tərtibindən asılı olmayaraq bir olacaq. Ona görə də təcrübi tapılmış reaksiya tərtibi və sürət sabiti reaksiyanın **zahiri tərtibi** və **zahiri sürət sabiti** adlanır.

İndi isə heterogen katalitik prosesdə müxtəlif mərhələlərin sürətlərinin bir-birinə yaxın olduğu iki aralıq hala baxaq. Sadəlik üçün kimyəvi mərhələnin birtərtibli olduğu halı götürək.

**Birinci halda** qəbul edək ki, adsorbsiya yüksək sürətlə baş verir, diffuziya və kimyəvi reaksiya mərhələlərinin sürətləri bir-birinə yaxındır. Başlangıç maddələrin həcmdə qatılığını  $c$ , katalizator səthində qatılığını  $c'$  ilə işarə etsək, kimyəvi reaksiyanın sürəti  $v_r$  başlangıç maddələrin katalizator səthindəki qatılığının funksiyası olduğundan

$$v_r = kc' \quad (12.66)$$

(12.61) tənliyinə görə diffuziya mərhələsinin sürəti  $v_d$

$$v_d = \beta(c - c') \quad (12.67)$$

Kvazistasionar halda  $v_r = v_d$  olduğundan (12.66) və (12.67) tənliklərindən  $c'$  qatılığı üçün alırıq

$$c' = \frac{\beta}{\beta+k} \cdot c \quad (12.68)$$

Kimyəvi reaksiya baxdığımız bu iki mərhələdən sonuncu olduğundan bu ifadəni (12.66) tənliyində yazsaq, heterogen katalitik reaksiyanın sürəti  $v$  üçün alırıq

$$v = v_r = \frac{k\beta}{\beta+k} \cdot c \quad (12.69)$$

Biz ümumi prosesin sürətini başlanğıc maddələrin həcmi qatılığı ilə ifadə etdik.

$$k^* = \frac{k\beta}{\beta+k} \quad (12.70)$$

işarələməsi aparsaq ( $k^*$  –zahiri sürət sabitidir)

$$v = k^*c \quad (12.71)$$

(12.70) tənliyindən göründüyü kimi, zahiri sürət sabiti kimyəvi reaksiyanın və diffuziya prosesinin sürət sabitlərinin funksiyasıdır. İki həddə halı fərqləndirilir.

1.  $k \gg \beta$ . Bu halda (12.70) tənliyinə görə  $k^* = \beta$  və (12.71) tənliyinə görə ümumi prosesin sürəti

$$v = v_d = \beta c \quad (12.72)$$

olur. Yəni, ümumi prosesin sürəti diffuziya mərhələsinin sürəti ilə müəyyənləşir. Başqa sözlə, bu halda proses diffuziya sahəsində baş verir.

Digər tərəfdən (12.68) tənliyinə görə bu halda  $c_1 = \frac{\beta}{k}c$  və  $c_1 \ll c$ ,  $c - c' = c$  olur. Ona görə də bu halda (12.67) tənliyi (12.72) ifadəsinə çevrilir.

2.  $k \ll \beta$ . Bu halda (12.70) tənliyinə görə  $k^* = k$  və (12.71) tənliyinə görə ümumi prosesin sürəti

$$v = v_r = kc \quad (12.73)$$

olur. Yəni, ümumi prosesin sürəti kimyəvi reaksiya mərhələsinin sürəti ilə müəyyənləşir. Başqa sözlə, bu halda proses kinetik sahədə baş verir ( $k \ll \beta$  olduqda (12.68) tənliyinə görə  $c' = c$  olur).

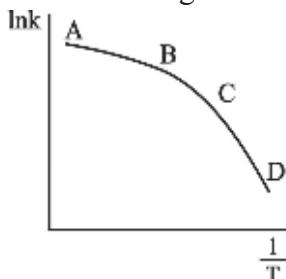
Əgər  $k$  və  $\beta$  qiymətləri yaxındırlarsa, proses keçid sahədə baş verir. Bu halda reaksiyanın aparılma şəraitini dəyişməklə prosesi kinetik və ya diffuz sahədə aparmaq olar.

a) Qazlarda diffuziya əmsalı  $D$  (həmçinin diffuziyanın sürət sabiti  $\beta$ ) təzyiqlə tərs mütənəsidir. Ona görə də təzyiqlə artırsa, diffuziya sürəti azalacaq və diffuziya sürəti kimyəvi reaksiya sürətindən kiçik olarsa, ümumi proses diffuz sahədə gedər.

b) Maye məhlullarda baş verən proseslərdə qarışma sürəti böyük olduqca maddələrin katalizator səthinə çatma sürəti artır və prosesin kinetik sahədə getmə ehtimalı artır.

c) Diffuziyanın sürət sabitinin temperatur asılılığı kimyəvi reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığına (8.61 tənliyi) analogidir ( $\beta = \beta_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}$  burada  $E_d$  –diffuziya prosesinin aktivləşmə enerjisidir). Ancaq, kimyəvi reaksiyanın aktivləşmə enerjisi diffuziyanın aktivləşmə enerjisindən xeyli böyük olur. Ona görə də temperatur artdıqda kimyəvi reaksiya sürəti diffuziya sürətinə nəzərən daha sürətli artır və ya temperatur azaldıqda daha kəskin azalır. Ona görə də temperatur artdıqda ümumi proses keçid sahəsindən diffuz sahəyə, temperatur azaldıqda keçid sahəsindən kinetik sahəyə keçə bilər.

Şəkil 12.4-də ümumi prosesin sürət sabiti loqarifminin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı verilmişdir.



**Şəkil 12.4.** Kinetik və diffuz sahədə sürət sabitinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

Burada AB diffuziya sahəsi, CD kinetik sahə, BC keçid sahəsidir. Şəkildən görüldüyü kimi, temperaturun yüksək qiymətlərində proses diffuziya sahəsində gedir. Yəni, kimyəvi reaksiya diffuziya prosesinə nəzərən sürətli baş verir. Temperatur azaldıqca reaksiya sürətinin azalması diffuziya sürətinin azalmasından daha sürətli baş verdiyindən reaksiya sürəti yavaş mərhələ olur və proses kinetik sahədə baş verir. Qeyd edək ki, AB və CD hissələri düzxətlidir.

**İkinci halda** qəbul edək ki, başlanğıc maddələrin katalizator səthinə çatdırılması kifayət qədər sürətlidir və ümumi prosesin sürətini hüdudlamır; başlanğıc maddələr qaz halındadır və prosesin gedişində bərk katalizatorun səthində qazın ləngmür adsorbsiyası baş verir; kimyəvi mərhələ yavaş gedir və adsorbsiya tarazlığını pozmur; reaksiya məhsulları prosesi tormozlamır. Prosesin kinetikasını müəyyən etmək üçün kvazistasionar qatılıqlar prinsipini tətbiq edək.

Kimyəvi kinetikanın əsas postulatına görə bu halda kimyəvi reaksiya mərhələsinin sürəti maddənin səthi qatılığı ilə düz mütənasibdir ki, o da səthin dolma dərəcəsinə mütənasibdir. Ona görə də

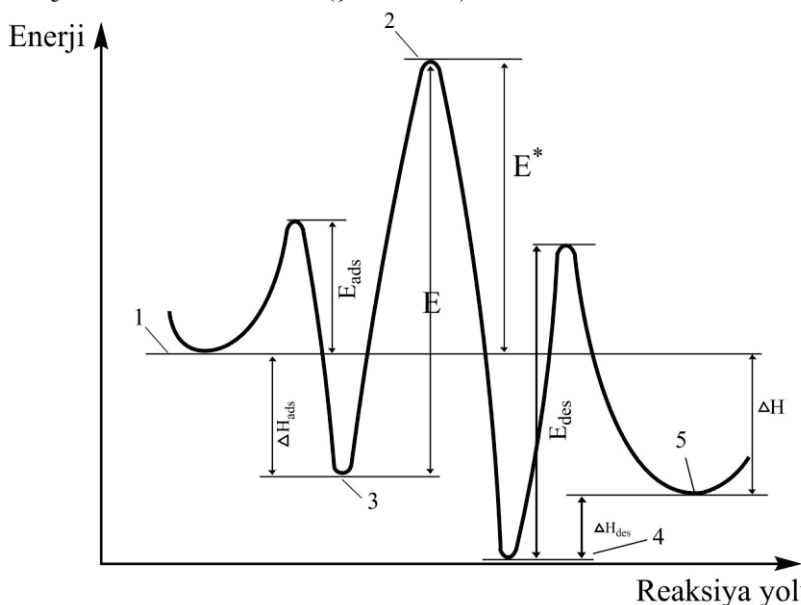
$$v_r = k\theta \quad (12.74)$$

Bu tənlikdə (12.64) ifadəsini nəzərə alıb, kimyəvi reaksiya mərhələsinin adsorbsiya mərhələsindən sonra baş verdiyini nəzərə alsaq ümumi sürət üçün ifadə alarıq

$$v = \frac{kbP}{1+bP} \quad (12.75)$$

Bu tənliyin analizi göstərir ki, yüksək təzyiqlərdə  $bP \gg 1$  olduqda,  $v = k$ . Yəni, reaksiya başlanğıc maddəyə görə sıfır tərtibli olur.

Bu halda ümumi prosesin sürət sabiti (zahiri sürət sabiti) kimyəvi reaksiya mərhələsinin sürət sabitinə bərabər olur, zahiri aktivləşmə enerjisi  $E^*$  kimyəvi reaksiya mərhələsinin aktivləşmə enerjisinə  $E$  bərabər olur (şəkil 12.5).



**Şəkil 12.5.** Heterogen katalitik reaksiya üçün potensial enerjinin reaksiya yolundan asılılığı. 1-reagentlər; 2-adsorbsiya olunmuş kompleks; 3-adsorbsiya olunmuş reagent; 4-adsorbsiya olunmuş reaksiya məhsulları; 5-yekun məhsullar;  $\Delta H_{ads}$  -adsorbsiya entalpiyası;  $\Delta H_{des}$  -desorbsiya entalpiyası;  $\Delta H$  -heterogen katalitik reaksiyanın entalpiyası;  $E_{ads}$ -adsorbsiya prosesinin aktivləşmə enerjisi;  $E_{des}$ -desorbsiya prosesinin aktivləşmə enerjisi;  $E$ -heterogen katalitik reaksiyanın həqiqi aktivləşmə enerjisi;  $E^*$  -heterogen katalitik reaksiyanın zahiri aktivləşmə enerjisi.

Nisbətən kiçik təzyiqlərdə  $bP \ll 1$  olduqda,  $v = kb$ . Göründüyü kimi, reaksiya başlanğıc maddəyə görə birtərtibli olur.

Bu halda zahiri sürət sabiti kimyəvi reaksiya mərhələsinin sürət sabiti ilə adsorbsiya əmsalının hasilinə bərabər olur

$$k^* = kb \quad (12.76)$$

Təcrübələr göstərir ki, zahiri sürət sabitinin temperatur asılılığı Arrhenius tənliyinə oxşardır

$$k^* = k_0^* e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (12.77)$$

(12.76) tənliyini loqarifmləyib, temperatura görə diferensiallayıb və (8.61), (12.65), (12.77) tənliklərini nəzərə alsaq, alarıq

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k^*}{dT} &= \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln b}{dT} \\ \frac{E^*}{RT^2} &= \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta H_{ad}^0}{RT^2} \\ E^* &= E + \Delta H_{ads}^0 \end{aligned} \quad (12.78)$$

Nəzərə alsaq ki, adsorbsiya ekzotermik prosesdir ( $\Delta H_{ad}^0 < 0$ ), onda aydın olur ki, zahiri aktivləşmə enerjisi kimyəvi mərhələnin aktivləşmə enerjisindən kiçik qiymətə malikdir (şəkil 12.5). Bunu aydın göstərmək üçün adətən (12.78) tənliyini aşağıdakı kimi də yazırlar

$$E^* = E - \overline{Q_{ad}}$$

Əgər  $bP$  qiyməti vahidə yaxın olarsa, proses keçid mərhələsində (12.75) tənliyi üzrə baş verir. Bu halda prosesin zahiri tərtibi sıfırla vahid arasında yerləşən kəsr ədəd olur.

\*Heterogen katalitik reaksiyalar mürəkkəbdirlər. Prosesdən asılı olaraq mərhələlərin sayı və növü dəyişə bilər.

Adətən katalizatorun (ümumiyyətlə adsorbentin) xarici və daxili (daxili məsələlərinin səthi) səthi fərqləndirilir. Ona görə də heterogen katalizdə yuxarıda göstərdiklərimizdən əlavə iki mərhələ də həmişə baş verir: başlanğıc maddələrin katalizatorun xarici səthindən daxili səthinə diffuziyası və reaksiya məhsullarının daxili səthdən xarici səthə diffuziyası.

\* (12.64) tənliyi kiçik və yüksək təzyiqlərdə yaxşı ödənilir. Orta təzyiqlərdə dolma dərəcəsi Freyndlix tənliyi ilə müəyyənləşir:  $\theta = BP^{\frac{1}{n}}$ . Burada  $B$  və  $n$  təcrübə əmsallarıdır ( $n > 1$ ).

Qeyd edək ki, bərk cisim səthində adsorbsiyanın fiziki mənzərəsi Ləngmür nəzəriyyəsindən xeyli mürəkkəbdir. Ləngmür nəzəriyyəsində qəbul olunanlar həmişə deyil, müəyyən hallarda doğrudurlar. Ona görə də praktikada Henri, Freyndlix, Temkin, BET (Brunauer, Emmet, Teller) və s. adsorbsiya izotermələrindən də geniş istifadə edirlər.

\*Heterogen reaksiyalarda reaksiya sürəti *təsirdə olan səthlər qanunu* (səthlərin təsiri qanunu) ilə müəyyənləşir: kimyəvi reaksiyanın sürəti səthi (aralıq) maddələrin qatılıqlarının onların stexiometrik əmsalları üstlərinin hasiləri ilə düz mütənasibdir (və ya heterogen kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiya giren maddələrin tutduqları səth payının stexiometrik əmsallar üstü ilə düz mütənasibdir)

$$v = k\theta_1^{v_1}\theta_2^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta v}$$

$\theta_1, \theta_2$ -səth 1 və 2 maddələri ilə tutulma (dolma) dərəcəsi (səthi aralıq maddələrin qatılıqları);  $\theta_0$ -sərbəst səth payı;  $v$ -stexiometrik əmsal.

Səthi aralıq maddələrin qatılıqları (səth dolma dərəcəsi) kinetik eksperimentdə birbaşa ölçülən kəmiyyət deyil. Ona görə də reaksiya üçün müxtəlif mexanizmlər təklif olunur və reaksiya sürəti maddələrin qaz (maye) fazadakı qatılıqları (təzyiqləri) ilə ifadə olunur.

## 12.8. Heterogen katalizin nəzəriyyələri haqqında qısa məlumat

Heterogen katalizin müasir nəzəriyyələrinə görə katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələr səthi aktiv birləşmələr əmələ gətirirlər. Heterogen katalizin mövcud nəzəriyyələri bu

birləşmələrin və katalizatorun səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiətinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Heterogen katalizin multiplət, aktiv ansambl və elektron nəzəriyələri daha geniş yayılmışdır.

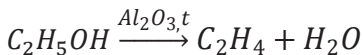
**Balandinin multiplət nəzəriyyəsinə** görə (1929) katalitik aktiv mərkəzlər rolunu katalizatorun səthində yerləşən bir neçə atom və ya ion oynayır. Katalizatorun kristal qəfəsinin quruluşuna uyğun yerləşən bu atom və ya ionlar qrupu **multiplət** adlanır. Multiplətlər 2,3,4,6 atom və ya iondan ibarət olub, uyğun olaraq dublet, triplet, kvadruplet, sekstet adlanırlar. Nəzəriyyəyə görə multiplətin ayrılıqda götürülmüş atomları adsorbsiya mərkəzləri olurlar və reaksiyaya girən molekulun müəyyən atomlarını (onlar indeks atomları adlanırlar) birləşdirir (adsorbsiya edə) bilirlər. Molekulun digər atomları katalitik reaksiyada bilavasitə iştirak etmirlər.

Bu nəzəriyyə həndəsi və energetik uyğunluq prinsipinə əsaslanır. **Həndəsi uyğunluq prinsipinə** görə bərk cismin katalitik aktivliyə malik olması üçün katalizatorun səthindəki atomların həndəsi düzülüşü reaksiyaya uğrayan molekulda atomların düzülüşü ilə uyğunluq təşkil etməlidir. Bundan əlavə multiplətdəki atomlararası məsafə reaksiyaya girən molekuldakı atomlararası məsafəyə uyğun gəlməlidir.

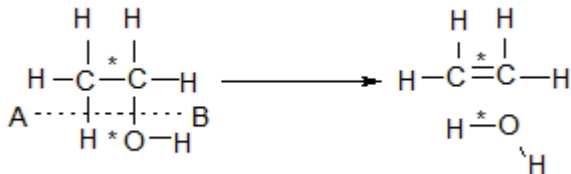
Multiplət nəzəriyyəsinə görə əgər reaksiyaya daxil olan maddə molekulunun müxtəlif atomları eyni bir multiplət atomunda adsorbsiya olunursa, onda bu atomlar arasında rəbitə əmələ gəlir. Əgər molekulda rəbitədə olan atomlar müxtəlif multiplət atomlarında adsorbsiya olunarsa, onda onlar arasındakı rəbitənin qurulması baş verir.

Məlum olduğu kimi, etil spirti  $Al_2O_3$  iştirakında molekul daxili dehidratlaşır





Multiplet nəzəriyyəsinə görə bu reaksiya aşağıdakı sxemlə izah olunur

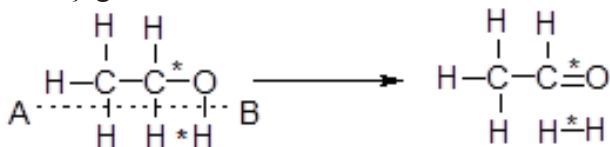


Spirit və  $Al_2O_3$  katalizatoru arasında şəkildəki multiplet kompleksi əmələ gəlir. Spiritin iki karbon atomu dubletin bir atomunda, metil qrupunun hidrogen atomu ilə oksigen atomu dubletin digər atomunda adsorbsiya olunurlar. Ona görə də C-H və C-O rabitələri qırılır (bu rabitələrlə birləşmiş atomlar multipletin müxtəlif atomlarında adsorbsiya olunublar); karbon atomları arasında ikinci rabitə, H və O atomları arasında yeni rabitə əmələ gəlir (onlar eyni mutiplet atomunda adsorbsiya olunublar). Təbii ki, yeni rabitələrin əmələ gəlməsi metil qrupundakı C-H və C-O rabitələrinin qırılması ilə eyni zamanda baş verir.

Mis katalizatoru iştirakında isə etil spirti dehidrogenləşir



Multiplet nəzəriyyəsinə görə bu reaksiya dubletdə baş verir və proses aşağıdakı sxemlə izah olunur



Hidrogen atomları dubletin bir atomunda, C-O qrupu digər atomunda adsorbsiya olunur. Nəticədə C-H və O-H rabitələri

tədricən zəifləyir və qırılır. C və O atomları arasında ikinci rabitə, H və H arasında rabitə əmələ gəlir.

Həndəsi uyğunluq prinsipi bəzi hallarda müəyyən reaksiya üçün katalizatoru əvvəlcədən deməyə imkan verir. Lakin, həndəsi uyğunluğun ödənilməsi bəzi reaksiyalarda katalizator katalitik aktivlik göstərməyə də bilər. Çünki, həndəsi uyğunluqdan əlavə, energetik uyğunluq da ödənilməlidir. Energetik uyğunluq prinsipinə görə bərk cismin müəyyən reaksiyada katalitik aktivlik göstərməsi üçün *reaksiyaya daxil olan maddə molekullarında rabitə enerjisi multiplət kompleksindəki rabitə enerjisi ilə uyğunluq təşkil etməlidir*. Bu halda katalizator səthində aktiv mərkəzlə reagent molekulunun əmələ gətirdiyi rabitə enerjisi optimal olmalıdır. Multiplət kompleksinin enerji səviyyəsi reaksiyaya girən və alınan molekulların enerji səviyyəsinin arasında (təqribən ortasında) yerləşməlidir və multiplət kompleksin əmələgəlmə və parçalanmasının aktivləşmə enerjiləri minimal olmalıdır.

Bu nəzəriyyəyə görə promotorların katalizatorun aktivliyinə təsiri multiplətdə atomlar sayının və multiplət kompleksinin quruluşunun dəyişməsi ilə izah olunur. Nəzəriyyəyə görə katalizatorun zəhərlənməsi zəhərin multiplət atomlarında adsorbsiyası nəticəsində baş verir.

*Kobozevin aktiv ansamblar nəzəriyyəsinə* (1939) görə bərk cismin səthində müəyyən sahələrdə (bloklarda) yerləşən katalizatorun sərbəst atomları toplusu (ansamblı) katalitik aktiv mərkəzlər olurlar. Bu atomlar kristal qəfəsə daxil olurlar və blok daxilində sərbəst miqrasiya edirlər. Bu atomların bir blokdan (miqrasiya sahəsindən) digərinə keçidi bloklar arasında həndəsi və energetik baryerlərin olması nəticəsində çətinləşir. Səthin ayrı-ayrı bloklara bölünməsi real bərk cisimlərin səthində mikroskopik

çatların, müxtəlif növ səth qeyri-bircinsliliyinin olmasının nəticəsində baş verir. Ehtimal olunur ki, katalizatorun digər atomları kristallik fazanı əmələ gətirirlər və astar rolunu oynayırlar.

Miqrasiya sahələri daxilində olan katalizator atomları toplusu **ansambl** adlanır. Müxtəlif miqrasiya sahələrində müxtəlif sayda katalizator atomları ola bilər. Bu nəzəriyyəyə görə miqrasiya sahəsində yalnız müəyyən sayda katalizator atomu olan ansamblar katalitik aktivliyə malik olurlar. Belə ansamblar **aktiv ansamblar** adlanırlar. Müəyyən olunmuşdur ki, oksidləşmə proseslərində bir atomlu, hidrogenləşmə proseslərində iki atomlu ansamblar aktiv olurlar. Ammonyak sintezində dəmir katalizatorunda aktiv ansamblar üç dəmir atomundan ibarət olur.

Yalnız müəyyən sayda atomlardan ibarət ansamblar aktiv olduqlarından katalizatorun katalitik aktivliyi daşıyıcının (həmçinin katalizatorun kristal qəfəsinin) səthində katalizator atomlarının sayının artması ilə müəyyən həddə kimi artır, sonradan azalır. Aydınır ki, aktiv ansambların sayı maksimum olduqda katalitik aktivlik də maksimum olur.

Aktiv ansamblar nəzəriyyəsinə görə promotorların, katalitik zəhərin və eləcə də katalizatorun alınma şəraitinin katalizatorun aktivliyinə təsiri ansamblada olan atomlar sayının dəyişməsi ilə əlaqədardır.

Göründüyü kimi, aktiv ansamblar nəzəriyyəsi katalizatorun və reaksiyaya girən maddələrin kimyəvi təbiətini nəzərə almır. Eyni sayda atomlardan ibarət ansambların katalitik təsiri reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olmayaraq eynidir.

Katalizin multiplət və aktiv ansamblar nəzəriyyələrinin oxşarlığı hər iki nəzəriyyədə katalizatorun aktivliyinin katalizator

səthindəki ayrı-ayrı atomların deyil, atomlar qrupuna məxsus olmasıdır. Nəzəriyyələrdə fərq aktiv qrupun təbiətinə baxışın müxtəlif olmasıdır.

**Katalizdə elektron təsəvvürləri** XX əsrin 30-cu illərindən inkişaf etməyə başlamışdır. Pisarjevskinin pioner olduğu bu nəzəriyyə Roginski, Volkenşteyn, Budar, Xuaffe və b. tərəfindən inkişaf etdirilmişdir.

Katalitik reaksiyalarda katalizatorun sərbəst və zəif birləşmiş elektronlarının mühüm rolu haqqında çoxlu faktlar məlumdur. Bunlara misal olaraq tamamlanmamış d-təbəqəsi olan və ona görə də elektronun bir elektron təbəqəsindən digərinə keçidi mümkün olan keçid metallarının yüksək katalitik aktivliyini; valent və keçiricilik zonaları, eləcə də aşqar səviyyələri arasında elektron keçidi mümkün olan yarımkeçirici maddələrin katalitik aktivliyini; maddələrin elektrik keçiriciliyi, elektronun çıxış işi və s. kimi xassələri ilə onların katalitik aktivliyi arasında paralellizmi göstərmək olar.

Katalizdə elektron amilinin tədqiqinin nəzəri əsasları əsasən valent rabitələri nəzəriyyəsi, bərk cisimlərin zonal nəzəriyyəsi, kristal sahə nəzəriyyəsi və liqand sahə nəzəriyyəsi olmuşdur. Bərk cisimlərin zonal nəzəriyyəsinə əsaslanan katalizin elektron nəzəriyyəsi daha çox tədqiq olunmuşur.

Katalizdə elektron amili ümumi qəbul olunsa da onu yalnız miqdari deyil, həmçinin vəsfi təsvir etmək də çətinidir. Bunun səbəbləri müxtəlifdir. İlk növbədə nəzərə almaq lazımdır ki, elektron amili ilə yanaşı həndəsi amil də böyük rol oynayır. Bundan əlavə bərk cismin elektron quruluşundan əlavə onun reagentlə qarşılıqlı təsir xarakterini də dəqiq bilmək lazımdır.

Son zamanlarda katalizin kvant-kimyəvi nəzəriyyəsi inkişaf etdirilir. Bu nəzəriyyədə təqribi kvant-kimyəvi metodlardan

istifadə edilir. Problemin mürəkkəbliyi ilə əlaqədar olaraq alınan nəticələr çox olmasa da bu istiqamət perspektivlidir. Lakin, hesablamaların çətinliyi və katalizator-reagent sisteminin müxtəlifliyi hal-hazırda optimal katalizator seçmək üçün kvant-kimyəvi nəzəriyyədən istifadə etməyə imkan vermir.

\*Volkenşteyn yarımqeçiricilərdə katalizin elektron nəzəriyyəsini təklif etmişdir. Yarımqeçiricilərin katalitik aktivliyi və aşqar keçiriciliyi onlara əlavə olunmuş aşqarın (promotorun) miqdarının artması ilə yüksəlir. Məxsusi keçiriciliyə malik yarımqeçiricilərin katalitik aktivliyi onların qadağan olunmuş zolağının eninin azalması ilə artır.

\*Bərk cisimlərin səthində baş verən katalitik prosesləri başa düşmək üçün ən azı katalizator səthinin və onda sorbsiya olunan atomların elektron halı haqqında vəsfi təsəvvürə malik olmaq lazımdır. Səthin katalitik xassəsi onun reagent molekulları ilə rəbitə əmələ gətirməsi ilə müəyyənləşir. Bu məsələlər səth kvant kimyasının predmetidir. Ancaq, onun müasir vəziyyəti bu tip məsələləri ciddi həll etməyə imkan vermir. Ona görə də oksidləşmə-reduksiya heterogen katalizinə aid hadisələri izah etmək və əvvəlcədən demək üçün elektronların özlərini bərk cisimlərdə aparmaları haqqında ümumi təcrübi əsaslandırılmış təsəvvürlər tətbiq olunur.

\*Yarımqeçiricilərdə katalizin elektron nəzəriyyəsindən belə bir nəticə alınır ki, molekul (radikal) səthdən həcmə keçdikdə səthdə doymamış valentlik qalır. Bu səth valentlikləri sərbəst radikallar kimi səthi zəncirvari reaksiya doğura bilərlər (Semyonov, Voyevodski). Belə mexanizm universal ola bilməz. Çünki, radikalın yaranması və həcmə keçməsi çoxlu enerji tələb edən endotermik prosesdir. Digər tərəfdən əksər heterogen katalitik proseslər dönəndir ki, radikalların iştirak etdikləri reaksiyalar qeyri-stasionar olurlar.

## IV HİSSƏ. ELEKTROKİMYA

### XIII FƏSİL. ELEKTROLİT MƏHLULLARI VƏ ONLARIN TERMODİNAMİKASI

#### 13.1. Elektrokimyanın əsas anlayışları

Elektrokimya fiziki kimyanın bölmələrindən biridir. Elektrokimya enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsinin ümumi qanunauyğunluqlarını öyrənir. Predmetin bu cür müəyyənləşməsi ona əsaslanmışdır ki, kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik enerjisi almaq mümkündür. Həmçinin xarici cərəyan mənbəyinin elektrik enerjisini sərf etməklə həmin kimyəvi reaksiyanı əks istiqamətdə aparmaq olur, yəni elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir.

Elektrokimya haqqında daha aydın təsəvvür yaratmaq üçün kimyəvi və elektrokimyəvi reaksiyalar arasındakı fərqi müəyyən etmək lazımdır. Bunun üçün istənilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına baxaq. Məs.,



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

Bu reaksiyanı kimyəvi və elektrokimyəvi proses kimi aparmaq olar. Hər bir halda proseslər özünəməxsus xarakterik xüsusiyyətlərə malik olur.

Reaksiya kimyəvi proses kimi baş verdikdə, *əvvəla*, qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər toqquşmalıdır. Toqquşma anında qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər bir-birinə o qədər yaxınlaşır ki, elektronun bir hissəcikdən digərinə keçidi mümkün olur. Bu zaman elektronun yolu çox qısa olur ki, bu da kimyəvi proseslərin *ikinci* xarakterik xüsusiyyətidir.

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

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

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

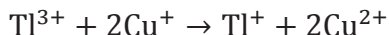
Bildiyimiz kimi, elektrik enerjisinin alınması və ya sərf olunması həmişə elektronların nizamlı hərəkətinin nəticəsi olan elektrik cərəyanının keçməsi ilə əlaqədardır. Bunun üçün kimyəvi reaksiyanın getmə şəraitini elə dəyişmək lazımdır ki, elektron keçidləri nizamsız olmayıb müəyyən bir istiqamətdə baş versin. Digər tərəfdən elektrik cərəyanının enerjisindən istifadə etmək üçün elektrokimyəvi proseslərdə elektronun reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə keçidi nisbətən uzun yolla baş verməlidir. Ancaq qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər toqquşduqda elektronun keçid yolu böyük ola bilməz. Ona görə də elektrokimyəvi prosesdə oksidləşdirici və reduksiyaedici məkəncə ayrılmalı və elektronların reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə keçidi metal naqillər vasitəsilə baş verməlidir (şəkil 13.1). Şəkildə  $\text{Cu}^+$  ionları olan məhlula salınmış platin lövhə elektronları qəbul edir



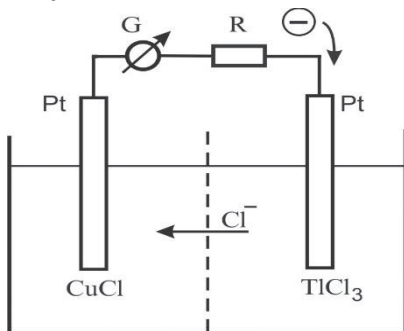
Elektronlar metal naqıl vasitəsilə  $\text{Tl}^{3+}$  ionları olan məhlula salınmış digər platin lövhəyə keçir. Bu lövhədə reduksiya prosesi baş verir



Beləliklə, platin lövhələrdə baş verən bu iki proses nəticəsində



reaksiyası baş verir.



Şəki 13.1.  $\text{Tl}^{3+} + 2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Tl}^+ + 2\text{Cu}^{2+}$   
kimyəvi reaksiyası baş verən elektrokimyəvi  
sistemin sxemi

Elektrokimyəvi reaksiyaları və sırf kimyəvi prosesləri müşayiət edən fiziki hadisələr bir-birindən xeyli fərqlənirlər. Elektrokimyəvi reaksiyalar üçün oksidləşdirici və reduksiyaedici elektrodun səthinə, reaksiya məhsullarının isə elektroddan məhlulun həcminə istiqamətlənməsi mühüm əhəmiyyətə malikdir. Bu fərqlərin nəticəsidir ki, reaksiyaları elektrokimyəvi üsulla apardıqda kimyəvi enerjinin xeyli hissəsi elektrik enerjisinə çevrilir.

Elektrokimyəvi proseslər xarakterik xüsusiyyətlərə malik olduqlarından elektrokimyaya fiziki kimyanın ayrıca bölməsi kimi baxılır. Elektrokimyaya elektrokimyəvi reaksiyaların fiziki xassələrini öyrənir. Ümumi halda *nəzəri* və *tətbiqi elektrokimyaya* fərqləndirilir. Nəzəri elektrokimyaya statik və dinamik şəraitdə elektrokimyəvi reaksiyaların ümumi qanunauyğunluqlarını öyrənir. Tətbiqi elektrokimyaya texnoloji prosesləri həyata keçirmək üçün elektrokimyəvi reaksiyaların tətbiqi imkanlarını öyrənir. Biz bu dərs vəsaitində ancaq nəzəri elektrokimyanın məsələlərinə baxacağıq.



Nəzəri elektrokimyayı üç hissəyə bölmək olar: 1) **Elektrolit nəzəriyyələri** birfazlı sistemlər olan elektrolitlərin tarazlıq və qeyri-tarazlıq xassələrini öyrənir; 2) **Elektrokimyəvi termodinamika** yüklü fazalar sərhəddində tarazlığın ümumi şərtlərini öyrənir; 3) **Elektrokimyəvi kinetika** yüklü hissəciklərin fazalararası sərhədləri keçməsinin mexanizmini və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənir.

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi yalnız elektrokimyəvi sistemlərdə baş verir. Ona görə də onların öyrənilməsi elektrokimyayın predmetini təşkil edir. Ən azı bir elektrokimyəvi oksidləşmə və bir elektrokimyəvi reduksiya reaksiyası baş verən qapalı fəza hissəsinə **elektrokimyəvi sistem** deyilir. Ədəbiyyatda rast gəlinən «elektrokimyəvi element», «elektrokimyəvi dövr» terminləri elektrokimyəvi sistemə ekvivalentdir.

Elektrokimyəvi sistemin sxemi şəkil 13.1-də verilmişdir və aşağıdakı tərkib hissələrinə malikdir:

1) Elektrokimyəvi sistemdə ion keçiriciliyinə malik mühit **elektrolit** adlanır;

2) Elektrolitlə təmasda (kontaktda) olub oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə elektron mübadiləsində olan, həmçinin xarici dövrəyə elektron verən və xarici dövrədən elektron alan metal lövhələrə **elektrod** deyilir;

3) Elektrodları birləşdirən və onlar arasında cərəyanın keçməsinə təmin edən metal naqıl **xarici dövrə** adlanır.

Elektrokimyəvi sistemdə kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və ya tərsinə çevrilməsi mümkündür. Özbaşına baş verən kimyəvi reaksiyanın enerjisini elektrik enerjisinə çevirən elektrokimyəvi sistemlərə **qalvanik element** və ya **kimyəvi cərəyan mənbəyi** deyilir. Burada elektronları xarici dövrəyə göndərən elektrod **mənfi**

*elektrod* və ya *anod*, xarici dövrədən elektron qəbul edən elektrod isə *müsbət elektrod* və ya *katod* adlanır.

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

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

### 13.2. Klassik elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və onun nöqsanları

Elektrolit məhlullarında sərbəst yüklü hissəciklərin - ionların mövcud olması elmdə birdən-birə təsdiq olunmamışdır. Elektrokimyayının inkişafının ilkin mərhələlərində ion anlayışından istifadə olunmamışdır. Elektrolitin ionlara dissosiasiyasının mümkünlüyünü ilk dəfə göstərənlərdən biri Faradey olmuşdur. Faradeyə görə ionlara dissosiasiya yalnız elektrik sahəsinin təsirindən baş verir. Buradan da Faradey tərəfindən təklif olunmuş «elektrolit» termininin hərfi mənası özünü göstərir (yunanca «elektriklə parçalanma»). Məhlulların kolloqativ və digər xassələrinin öyrənilməsi göstərdi ki, elektrik sahəsi olmadıqda da məhlulda bəzi maddələr qismən və ya tam dissosiasiya edirlər. Bu

faktlar S.Arreniusa 1887-ci ildə elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsini verməsi üçün əsas olmuşdur.

Arrenius nəzəriyyəsinin əsas müddələri aşağıdakılardır:

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

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

a) **binar elektrolitlər** iki iona parçalanır. Məsələn, NaCl, CuSO<sub>4</sub>;

b) **ternar elektrolitlər** dissosiasiya nəticəsində üç ion əmələ gətirir. Məs., Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>;

c) **kvarternar elektrolitlər** dörd iona parçalanır. Məs., K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

2. Elektrolitlər həlledicidə həll edildikdə ionlara qismən parçalanır. Tarazlıq halında ionlara parçalanmış molekulların payına **elektrolitik dissosiasiya dərəcəsi** deyilir və  $\alpha$  ilə işarə olunur

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n+n_a} \quad (13.1)$$

burada,  $n$  - ionlara dissosiasiya etmiş,  $N$  - həll olmuş,  $n_a$  - dissosiasiya etməmiş molekulların sayıdır.

Əgər məhlulda elektrolitin molyar qatılığı  $c$ , dissosiasiya dərəcəsi  $\alpha$  olarsa, onda dissosiasiya etməmiş molekulların payı  $1 - \alpha$ , onların qatılığı  $(1 - \alpha)c$  olar. Əgər bir elektrolit molekulu dissosiasiya zamanı  $\nu$  sayda ion əmələ gətirərsə, məhlulda ionların

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

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

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (13.2)$$

$\alpha > 0$ ,  $v > 1$  olduğundan  $i > 1$  olur və (13.2) tənliyi məhlulların kolloqativ xassələrinə aid təcrübi nəticələrə aydın izah verə bilər.

Elektrolitik dissosiasiya prosesinin digər miqdarı xarakteristikası elektrolitik dissosiasiya sabitidir. Dissosiasiya sabiti ( $K$ ) ilə dissosiasiya dərəcəsi ( $\alpha$ ) arasındakı əlaqəni



tənliyi üzrə dissosiasiya edən  $MA$  binar elektroliti misalında müəyyən edək. Elektrolitin ümumi molyar qatılığı  $c$  olarsa, onda tarazlıq halında

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

Arrenius nəzəriyyəsinə görə  $MA$  elektrolitinin elektrolitik dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[M^{z+}][A^{z-}]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot v} \quad (13.3)$$

Bu tənlik Ostvald tərəfindən verilmiş və molyar qatılığa tərs kəmiyyət  $V = \frac{1}{c}$  durulaşma adlandırıldığından sonuncu tənlik ***Ostvaldın durulaşma qanununu*** adlanır.

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

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

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

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi gümüş-1-nitrat məhlulunun tərkibində xlor saxlayan bəzi duzlardan (məsələn, NaCl) xloru çökdürdüyünü, bəzilərdən isə (məsələn, NaClO<sub>3</sub>) çökdürmədiyini asan izah edir. Aydındır ki, birinci halda məhlulda Cl<sup>-</sup> ionu mövcuddur, ikinci halda xlor atomu mürəkkəb ionun (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) tərkibindədir.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi yaradıldıqdan sonra əldə etdiyi nailiyyətlər böyük idi. Ancaq, bununla yanaşı Arrenius nəzəriyyəsinin əsas iki nöqsanını göstərmək olar.

**Birinci nöqsan** onunla əlaqədardır ki, nəzəriyyə ionlarla su və digər həlledicilərin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsiri, yəni ion-dipol qarşılıqlı təsirini nəzərə almır. Məhlulda elektrolitlərin ionlaşmasını doğuran səbəb ion-dipol qarşılıqlı təsiri olduğundan

Arrenius nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsini və onların davamlılığını izah edə bilmir.

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

### 13.3. Elektrolitin orta aktivliyi və orta aktivlik əmsalı

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

$$\sum n_i z_i = 0 \quad (13.4)$$

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

Termodinamiki sistemin ideallıqdan kənara çıxması məhlulun komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə şərtlənir. Real məhlullarda ideal məhlullardan fərqli olaraq molekullar müəyyən ölçüyə və kimyəvi struktura (məsələn, dipol momentinə) malikdir.

Ona görə də onlar yaxınlaşdıqda bir-birinə təsir edir, adətən cəzb olunur; çox yaxınlaşdıqda (molekulların ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafədə) bir-birini dəf edir (itələyir). Bu səbəbdən də real sistemlər ideal sistemlər üçün çıxarılmış sadə qanunlara tabe olmur. Molekulyar məhlullarda hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir onlar arasında məsafə artdıqca kəskin zəifləyir. Ancaq, ionlar elektrik yükünə malik olduqlarından hətta kiçik qatılıqlarda elektrostatik Kulon qüvvələri hesabına bir-birinə təsir edir. Bu qüvvələr molekullararası təsir qüvvələrindən daha böyük təsir radiusuna malik olduqlarından elektrolit məhlullarında ideallıqdan kənarlaşma molekulyar məhlullara nəzərən daha kiçik qatılıqlarda baş verir.

Real məhlulların xassələrini təsvir etmək üçün Lüisin aktivlik üsulundan istifadə etmək əlverişlidir. Bu zaman formal olaraq qəbul edilir ki, ideal məhlullar üçün yazılmış termodinamik tənliklərdə qatılıq əvəzinə aktivlik yazdıqda alınmış tənliklər təcrübi nəticələrlə dəqiq uyğunlaşır.

İdeal məhlulda komponentin kimyəvi potensialı

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (13.5)$$

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

Lüisin aktivlik üsuluna görə real məhlullarda komponentin kimyəvi potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (13.6)$$

Burada  $a_i$  -  $i$  komponentinin aktivliyidir. Ümumi halda aktivlik qatılığın funksiyasıdır:  $a = f(c)$ . Praktikada bu asılılığı

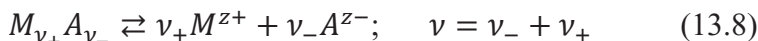
$$a = \gamma c \quad (13.7)$$

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

Aydındır ki, bu halda məhlulun qeyri-ideallığı ilə əlaqədar olan çətinliklər aradan qalxmır, sadəcə olaraq aktivlikdən aktivlik əmsalına keçirilir. Aktivlik əmsalı qatılıqdan asılı olur:  $\gamma = f(c)$ .

Aktivlik üsulunun elektrolit məhlullarına tətbiqi özünəməxsus xüsusiyyətlərə malikdir.

Məhlulda bir molu  $\nu_+$  sayda müsbət  $M^{z+}$  ionuna və  $\nu_-$  sayda mənfə  $A^{z-}$  ionuna dissosiasiya edən  $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$  elektrolitinə baxaq



İonların kimyəvi potensialı

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+; \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (13.9)$$

tənlikləri ilə, bütövlükdə elektrolitin kimyəvi potensialı

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (13.10)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Tam dissosiasiya etmiş elektrolit üçün

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \quad (13.11)$$

Beləliklə, qüvvətli elektrolit məhlulunun xassələri elektroneytral elektrolitin və ya ionların kimyəvi potensialları ilə müəyyənləşir. Ayrılıqda götürülmüş ionların aktivliklərini təyin etmək mümkün olmadığından ionların kimyəvi potensialı praktik baxımdan qeyri-müəyyən kəmiyyət olur. Qeyri-müəyyən kəmiyyət olan ionların kimyəvi potensialı əvəzinə elektrolitin orta kimyəvi potensialı ( $\mu_{\pm}$ ) anlayışını daxil edək.

***Elektrolitin orta kimyəvi potensialı verilmiş şəraitdə, verilmiş sistemdə orta hesabla bir mol iona (onların yükünün işarəsindən asılı olmayaraq) düşən Gibbs enerjisi ilə təyin edilir***

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-}{\nu} = \frac{\nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0}{\nu} + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (13.12)$$

Tənlikdə



$$(a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = a_{\pm} \quad (13.13)$$

işarələməsi apararaq.  $a_{\pm}$  kəmiyyəti **elektrolitin orta aktivliyi** adlanır. Göründüyü kimi, elektrolitin orta aktivliyi kation və anionun aktivliklərinin orta həndəsi qiymətidir. (13.11) – (13.13) tənliklərindən alırıq

$$\mu = v\mu_{\pm} = \mu^0 + vRT \ln a_{\pm} \quad (13.14)$$

burada,

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

(13.10), (13.13) və (13.14) tənliklərindən görünür ki, elektrolitin aktivliyi onun orta aktivliyi və ionların aktivlikləri ilə aşağıdakı kimi əlaqələndirilir

$$a = a_{\pm}^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (13.15)$$

Qatılığın ifadə üsulundan asılı olaraq (13.14) tənliyi müxtəlif formalarda yazıla bilər

$$\mu = \mu_x^0 + vRT \ln a_{x_{\pm}} = \mu_m^0 + vRT \ln a_{m_{\pm}} = \mu_c^0 + vRT \ln a_{c_{\pm}} \quad (13.16)$$

$x$ ,  $m$ ,  $c$  indeksləri qatılığın mol hissə ( $x$ ), molyallıq ( $m$ ), molyarlıqla ( $c$ ) ifadə olunduğunu göstərir.

Elektrolitin orta aktivliyi orta qatılığın orta aktivlik əmsalına hasilinə bərabərdir

$$a_{x_{\pm}} = x_{\pm} \gamma_{x_{\pm}}; \quad a_{m_{\pm}} = m_{\pm} \gamma_{m_{\pm}}; \quad a_{c_{\pm}} = c_{\pm} \gamma_{c_{\pm}} \quad (13.17)$$

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

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}; \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (13.18)$$

Molyallıq və ya molyarlıq şkalalarında orta qatılığı, adətən, elektrolitin qatılığı ilə ifadə edirlər. Əgər məhlulun molyallığı  $m$  isə, onda  $m_+ = v_+ m$  və  $m_- = v_- m$  olduğundan (13.18) tənliyinə görə

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = m(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = m v_{\pm} \quad (13.19)$$

(13.18) tənliyindən göründüyü kimi, molekulu çoxvalentli ionlara dissosiasiya edən elektrolitlər 1-1 valentli elektrolitlərə nəzərən aktivlik əmsallarına daha güclü təsir göstərirlər. Bu təsiri nəzərə almaq üçün Lüs və Rendal adi qatılıq əvəzinə ion qüvvəsi  $I$  kəmiyyətini daxil etmişlər. İon qüvvəsi aşağıdakı kimi ifadə olunur

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{və ya} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (13.20)$$

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

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

Qeyd edək ki, elektrolitin orta aktivlik əmsalı ionlararası qarşılıqlı təsiri xarakterizə etdiyindən ionlar arasında cəzbətmə qüvvələri üstünlük təşkil etdikdə  $\gamma < 1$ , itələmə qüvvələri üstünlük təşkil etdikdə  $\gamma > 1$ , itələmə və cəzbətmə qüvvələri bir-birini tarazlaşdırdıqda (və ya onlar olmadıqda)  $\gamma = 1$  olur.

\*Qeyd etmək lazımdır ki, aktivlik əmsalı adsız kəmiyyətdir və onun qiyməti qatılığın hansı şkalada verilməsindən asılıdır. Müxtəlif şkalalarda verilmiş aktivlik əmsalları arasındakı əlaqə aşağıdakı tənliklərlə müəyyənləşir

$$\mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln \gamma_{i,x} = \mu_{i,m}^0 + RT \ln \gamma_{i,m} = \mu_{i,c}^0 + RT \ln \gamma_{i,c}$$

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

Göründüyü kimi, müxtəlif şkalalarda verilmiş aktivlik əmsalları arasındakı miqdarı əlaqə standart halın seçilməsi və müxtəlif şkalalarda verilmiş qatılıqlar

arasında əlaqə ilə müəyyənləşir (bütün şkalalarda sonsuz duru məhlullarda və ideal məhlullarda aktivlik əmsalı vahidə bərabərdir).

\*Aktivlik əmsalı bir mol maddənin real mühitdən ideala keçmə işini xarakterizə edir. Bunu aşağıdakı kimi göstərə bilərik

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{i,ideal} + RT \ln \gamma_i$$

Buradan

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i - \mu_{i,ideal}}{RT} = \frac{W_i}{RT}$$

Burada  $W_i$  – bir mol  $i$  maddəsinin real şəraitdən ideala keçmə işidir.

\*Məsələn. 298K temperaturda 500 q suda 0,0005 mol  $H_2SO_4$  və 0,0001 mol  $Cr_2(SO_4)_3$  olduğunu bilərək məhlulun ion qüvvəsini hesablayın.

Həlli: Aydındır ki, məhlulda ionların molyallığı

$$m_{H^+} = 2 \cdot 0,0005 \cdot 2 = 0,002;$$

$$m_{SO_4^{2-}} = (2 \cdot 0,0005 + 2 \cdot 0,0001 \cdot 3) = 0,001 + 0,0006 = 0,0016$$

$$m_{Cr^{3+}} = 2 \cdot 0,0001 \cdot 2 = 0,0004 \frac{mol}{kq}$$

Məhlulun ion qüvvəsini (13.20) tənliyinə əsasən hesablayırıq

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (m_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + m_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2 + m_{Cr^{3+}} \cdot z_{Cr^{3+}}^2) \\ &= \frac{1}{2} (0,002 \cdot 1^2 + 0,0016 \cdot 2^2 + 0,0004 \cdot 3^2) = 0,012 \end{aligned}$$

(13.20) tənliyindən görüldüyü kimi, ion qüvvəsinin ölçü vahidi qatılığın ölçü vahididir.

### 13.4. Qüvvətli elektrolitlər üçün Debay-Hükel nəzəriyyəsi

Klassik elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi ionlar arasında qarşılıqlı təsiri nəzərə almır. Ona görə də elektrolit məhlullarının xassələrini miqdarı ifadə edə bilmir. Elektrolit məhlullarında ideallıqdan kənara çıxma molekulyar məhlullara nəzərən daha kiçik qatılıqlarda baş verir. Çünki, ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir (elektrostatik qarşılıqlı təsir) qüvvələri molekullararası qüvvələrə nəzərən uzağa təsir qüvvələridirlər. Məlum olduğu kimi, məhlulların xassələrini miqdarı ifadə etmək üçün aktivlik əmsalının qiyməti məlum olmalıdır.

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

Debay və Hükkel nəzəriyyəsində verilmiş növ ionun aktivlik əmsalının hesablanması aşağıdakı əsas müddəalara əsaslanır : 1) ionlar arasında yalnız təmiz elektrostatik (Kulon) qüvvələri təsir göstərir; 2) elektrolit bütün qatılıqlarda tam dissosiasiya etmişdir (əgər elektrolit natamam dissosiasiya edərsə, onda yalnız dissosiasiya etmiş elektrolitin qatılığı nəzərə alınır); 3) məhlulun dielektrik nüfuzluğu həlledicinin dielektrik nüfuzluğuna bərabərdir; 4) ionların məhlulda paylanması ion atmosferi modelinə uyğundur. Ion atmosferində yük sıxlığının paylanmasının Maksvell-Bolsman qanununa uyğundur. Ion atmosferinin yükü, orta hesabla ədədi qiymətə mərkəzi ionun yükünə bərabər olub, işarəcə əksdir; 5) ionlar arasındakı məsafə ionların radiusundan çox böyükdür, ona görə də ionların ölçüsünü nəzərə almamaq və onlara elektrik yüklü həndəsi nöqtələr kimi baxmaq olar.

Debay və Hükkelə görə məhz ion atmosferinin olması real elektrolit məhlullarını ideallıqdan fərqləndirir. Ona görə də ideal məhlulla müqayisədə real məhlullarda əlavə qarşılıqlı təsir enerjisi mərkəzi ionla ion atmosferinin qarşılıqlı təsirini əks etdirir. Həmin enerji ion atmosferinin yaratdığı elektrik sahəsində mərkəzi ionun yüklənmə enerjisi kimi təyin edilə bilər. Məlumdur ki,  $\varphi$  potensialı

elektrik sahəsində hissəciyin yükünün sıfırdan  $q$  yükünə yüklənmə enerjisi  $\Delta U$  aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$\Delta U = \int_0^q \varphi dq = \frac{1}{c} \int_0^q q dq = \frac{1}{2} \frac{q^2}{c} = \frac{1}{2} q \varphi \quad (13.21)$$

Burada,  $q=c\varphi$ ;  $c$ - elektrik tutumudur. Mərkəzi ionun yükünü ( $z_i e$ ) və ion atmosferinin potensialını ( $\varphi_a = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi$ ) (13.21) ifadəsində nəzərə alsaq,

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (13.22)$$

alarlıq. Burada

$$\chi = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2} \quad (13.23)$$

Tənliklərdə  $\epsilon$ -həllədicinin dielektrik nüfuzluğu,  $\epsilon_0$  –elektrik sabiti,  $n_{i0}$  – $i$  ionlarının həcmi qatılığı ( $\text{ion}/\text{m}^3$ ),  $z_i e$ –işarəsini nəzərə almaqla ionun yükü ( $e$  –elektronun yükü),  $k$  –Bolsman sabiti,  $T$  –mütləq temperaturdur.  $\frac{1}{\chi}$  kəmiyyəti ion atmosferinin radiusu adlanır.

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (13.24)$$

Tənliyin sağ tərəfindəki ilk iki hədd ideal məhlulda  $i$  ionunun kimyəvi potensialını müəyyən edir. Ona görə də  $i$  ionunun real və ideal mühitlərdə kimyəvi potensiallar fərqi

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

Debay-Hükkel nəzəriyyəsinə elektrolit məhlullarının ideallıqdan kənara çıxması ion və ion atmosferi arasındakı qarşılıqlı təsir ilə şərtləndiyindən

$$RT \ln \gamma_i = N_A \cdot \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (13.25)$$

Sabitlərin qiymətini nəzərə alıb, onluq loqarifmə keçsək, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasında verilmiş ionun aktivlik əmsalı üçün əsas tənliyi alırıq

$$lg\gamma_i = -z_i^2 h\sqrt{I} \quad (13.26)$$

$$\text{Burada } h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} \left[ \frac{\frac{1}{2} K^{\frac{3}{2}}}{mol^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{sulu məhlullarda } 298K\text{-də}$$

$h=0,51$ );  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  məhlulun ion qüvvəsidir..

(3.26) tənliyi ayrılıqda götürülmüş ionun aktivlik əmsalını müəyyən edir ki, onun qiymətini təcrübi ölçmək mümkün deyil. Əksər hallarda elektrolitin orta aktivliyini bilmək tələb olunur. Orta aktivlik əmsalı üçün ifadəni tapmaq üçün

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

tənliyini loqarifmləyib, alınan formulda (3.26) tənliyini nəzərə almaq lazımdır. Onda

$$lg\gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h\sqrt{I} \quad (13.27)$$

Sulu məhlullar üçün

$$lg\gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (13.28)$$

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

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

(8.28) tənliyinə görə,  $I = const$ ,  $z_+ z_- = const$  olduqda  $lg\gamma_{\pm} = const$  olur. Debay-Hükkel nəzəriyyəsi duru məhlullarda aktivlik əmsalının elektrolitin valent tipindən və temperaturdan asılılığını doğru verir. Aktivlik əmsalı üçün ifadədən istifadə etməklə qatılığın kiçik qiymətlərində məhlulun bütün parsial

molyal termodinamiki xassələrini (molyal entropiya, molyal həcm, istilik tutumu, sıxılma və termiki genişlənmə və s.) hesablamaq olar. Nəzəriyyə elektrolit məhlulları durulaşdıqca istiliyin ayrılması effektini durulaşma zamanı ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirin azalması ilə izah edir. Nəzəriyyəyə görə, duru məhlullarda durulaşma istiliyi  $\sqrt{c}$  ilə mütənasibdir ki, bu da təcrübədə təsdiq olunur.

Debay və Hükkel nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının çox kiçik qatılıqlarında təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır ((3.27) tənliyini məhlulun ion qüvvəsinin 0,01 qiymətinə kimi tətbiq etmək olar). Qatılıq artdıqca nəzəriyyə ilə təcrübə arasındakı fərq də artır. Ona görə də nəzəriyyəni təkmilləşdirmək zərurəti yaranır. İlk təkmilləşməni nəzəriyyə müəllifləri özləri etmişlər.

Debay və Hükkel nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşmasında ionların ölçüləri nəzərə alınır və onlara mərkəzində ionun yükünə bərabər yük yerləşən diametri  $a$  olan kürə kimi baxılır. Orta aktivlik əmsalı üçün alınan yekun tənlik aşağıdakı kimi olur

$$lg\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1+\chi a} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \quad (13.29)$$

$$25^{\circ}\text{C-də sulu məhlullarda } B = 0,328 \cdot 10^{10} m^{-1} \cdot \left(\frac{l}{mol}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşması nəzəriyyənin tətbiq olunduğu qatılıq diapazonunu genişləndirsə də aktivlik əmsalının qatılıqdan asılılığını tam təsvir edə bilmir. Məs., (3.29) tənliyinə görə ion qüvvəsinin böyük qiymətlərində  $lg\gamma_{\pm}$  kəmiyyəti  $-\frac{|z_+z_-|h}{ab}$  həddinə yaxınlaşır. Təcrübələr isə göstərir ki, elektrolitin böyük qatılıqlarında ion qüvvəsi artdıqca  $lg\gamma_{\pm}$  kəmiyyəti də artır.

Məhlulların böyük qatılıqlarında aktivlik əmsalının artdığını göstərmək üçün (3.29) tənliyinə formal olaraq  $CI$  empirik toplananı əlavə olunur

$$lgy_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + CI \quad (13.30)$$

Burada  $C$  - sabitdir və fiziki mənası yoxdur. (3.30) tənliyi Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin üçüncü yaxınlaşmasıdır.  $a$  və  $C$  sabitlərini empirik seçməklə  $m = 1 \div 2 \frac{mol}{kg}$  qatılıqlarına qədər aktivlik əmsallarını hesablamaq olar.

\*Məhlulların müxtəlif modelləri baxımından ionların məhlulda paylanması fiziki mənzərəsinə baxaq.

Arrenius modelinə görə ionlar qaz molekullarına oxşar olaraq məhlulda xaosik hərəkət edirlər.

Hind alimi Qxoşa görə məhlulda ionlar bərk elektrolitin kristal qəfəsində yerləşdikləri kimi yerləşirlər. Məhlulda ionlar arası məsafə kristaldakından böyük olur. Ona görə də həllolmaya şübhə kimi baxmaq olar.

Debay və Hükkel Qxoşun əsas ideyasını qəbul edirlər. Yəni, məhlulda ionlar kristal qəfəsdəki kimi paylanırlar və hər bir ion əsasən əks yüklü ionlarla əhatə olunmuşdur. Ancaq məhlulda ionlar kristalda olduğu kimi müəyyən nöqtələrdə fiksə olunmamışlar və irəliləmə hərəkəti yerinə yetirərək müəyyən mərkəzi ion ətrafında sfera formasında yerləşirlər. Sferaya daxil olan ionlar digər ionlarla yerlərini fasiləsiz olaraq dəyişirlər. Mərkəzi ionsuz belə statistik sfera ion atmosferi adlanır. Məhlulda ionlar eyni qiymətliyərlər və hər bir iona mərkəzi ion kimi baxmaq olar. Yəni, hər hansı sferanın mərkəzi ionu digər ionun ion atmosferinə daxil olur.

\*İon atmosferinin radiusu müəyyən xarakteristik uzunluqdur. Onu həndəsi sfera radiusu kimi qəbul etmək olmaz. Çünki, fiziki baxımdan ion radiusu qeyri-məhduddur. İon radiusu yükü ion atmosferinin yükünə bərabər olan və mərkəzi ionun yerləşdiyi yerdə ion atmosferinin yaratdığı potensialı yaradan nazik sferanın radiusuna bərabər xarakteristik uzunluqdur.

\*Məsələn. 0,001M  $Cr_2(SO_4)_3$  məhlulu üçün 298K temperaturda orta ion molyallığını, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasında elektrolitin orta aktivliyini, elektrolitin ümumi aktivliyini hesablayın.

Həlli: Orta ion molyallığını (13.19) tənliyi üzrə hesablayırıq

$$m_{\pm} = m(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = 0,001 \cdot (2^2 \cdot 3^3)^{\frac{1}{5}} = 0,00205$$

Elektrolitin orta aktivlik əmsalını (13.28) tənliyinə görə hesablayırıq

$$lgy_{\pm} = -h|z_+z_-|\sqrt{I} = -0,508 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \left[ \frac{1}{2} \cdot (0,001 \cdot 2 \cdot 3^2 + 0,001 \cdot 3 \cdot 2^2) \right]^{\frac{1}{2}} = -0,508 \cdot 6 \cdot 0,015^{\frac{1}{2}} = -0,373$$

Buradan  $\gamma_{\pm} = 0,4236$

Orta aktivliyi (13.17) tənliyi üzrə hesablayırıq



$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = 0,00205 \cdot 0,4236 = 0,000868$$

Elektrolitin ümumi aktivliyini (13.15) tənliyinə görə hesablayırıq

$$a = a_{\pm}^{\nu} = 0,000868^5 = 4,94 \cdot 10^{-16}$$

\*Məsələ. Natrium xloridin 0,01M sulu məhlulunda və məhlulda 0,01M NaCl və 0,015M  $Fe_2(SO_4)_3$  olduqda natrium xloridin orta aktivlik əmsalını hesablayın.

Həlli: Debay-Hückel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasına görə məhlulda bir və ya bir neçə elektrolit olmasından asılı olmayaraq məhlulun ion qüvvəsi eyni olduqda aktivlik əmsalının qiyməti də eyni olur. Məsələni bu yaxınlaşmada həll edirik.

Məhlulda yalnız NaCl olduqda (13.27) tənliyinə görə

$$\lg \gamma_{\pm} = -h|z_+z_-|\sqrt{I} = -0,508 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,01} = -0,00508$$

$$\gamma_{\pm} = 0,89$$

Məhlulda NaCl və  $Fe_2(SO_4)_3$  olduqda yenə də əvvəlki düsturdan istifadə edəcəyik. Yalnız bu halda məhlulun ion qüvvəsi fərqli olacaq.

$$I = \frac{1}{2}(0,01 + 0,01 + 0,015 \cdot 2 \cdot 3^2 + 0,015 \cdot 3 \cdot 2^2) = 0,235$$

Əslində ion qüvvəsinin belə qiymətlərində (13.27) tənliyini tətbiq etmək doğru deyil. Ancaq təqribi qiymətləndirmə aparmaq olar.

$$\lg \gamma_{\pm} = -h|z_+z_-|\sqrt{I} = -0,508 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,235} = -0,2463$$

$$\gamma_{\pm} = 0,567$$

Göründüyü kimi, məhlulun ion qüvvəsi artdıqda natrium xloridin orta aktivlik əmsalı kiçilir.

## XIV FƏSİL. ELEKTROLİT MƏHLULLARININ ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ

### 14.1. Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi

Faradeyin verdiyi təsnifata görə elektrik naqillərinin iki əsas tipi fərqləndirilir: **birinci** və **ikinci növ naqillər**. Müasir təsəvvürlərə görə birinci növ naqillərdə elektrik keçiriciliyini elektronlar, ikinci növ naqillərdə ionlar təmin edir. Elektron keçiriciliyinə metallar, yarımkeçiricilər malikdirlər.

İon keçiriciliyinə elektrolit məhlulları və ərintiləri, bərk elektrolitlər, kolloid sistemlər və ionlaşmış qazlar malikdir. İkinci növ naqillərdə elektrik yükünə malik bütün növ hissəciklər yük daşıyıcısı ola bilər. Əgər həm kation, həm də anionlar yük daşıyır, onda elektrolit **bipolyar keçiriciliyə** malikdir. Əgər yük daşıyıcısı hər hansı növ ion – kation və ya aniondursa, onda elektrolit **unipolyar kation və ya anion keçiriciliyinə** malikdir. İon keçiricilikli naqillərdə yük daşınması maddə daşınması ilə şərtləndiyindən, bu naqillərdə elektrik cərəyanının axması tərkibin dəyişməsinə səbəb olur.

Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi elektrolit və həlledicinin təbiəti, qatılığı, temperaturu və digər faktorlardan asılıdır. **Xüsusi, ekvivalent** və **molyar** elektrik keçiricilikləri fərqləndirilir.

Elektrolit məhlulunun *xüsusi elektrik keçiriciliyi* ( $\kappa$ ) sahələri bir kvadrat metr olub və bir-birindən bir metr məsafədə paralel yerləşən iki elektrod arasındakı məhlulun elektrik keçiriciliyinə deyilir. Xüsusi elektrik keçiriciliyi xüsusi müqavimətin ( $\rho$ ) tərsi olan kəmiyyətdir

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (14.1)$$

Xüsusi müqavimət aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (14.2)$$

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

Aydındır ki,

$$\rho = \frac{Rs}{l} ; \quad \alpha = \frac{l}{Rs} \quad (14.3)$$

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

$$[\rho] = Om \cdot m; \quad [\alpha] = Om^{-1} \cdot m^{-1} = Sm \cdot m^{-1} \quad (14.3')$$

Sulu məhlullarda temperaturun 1K artması xüsusi elektrik keçiriciliyini 2-2,5% artırır. Bu, məhlulun özlülüyünün və ionların hidartlaşma dərəcəsinin azalması, həmçinin zəif elektrolitlər üçün onların dissosiasiya dərəcəsinin artması ilə izah olunur.

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

Məhlulların elektrik keçiriciliyini öyrəndikdə molyar və ekvivalent elektrik keçiriciliyindən istifadə etmək əlverişlidir. **Molyar elektrik keçiriciliyi** ( $\Lambda$ ) bir-birindən bir metr məsafədə paralel yerləşən iki elektrod arasında olan və tərkibində bir mol elektrolit saxlayan məhlulun elektrik keçiriciliyinə deyilir.

Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri arasındakı əlaqə

$$\Lambda = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c_m} \quad (14.4)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada  $V_m$ -tərkibində 1 mol elektrolit olan məhlulun  $m^3$ -lə həcmi;  $c_m - \frac{mol}{m^3}$ -lə ifadə olunan molyar qatılıqdır. Praktikada BS vahidlərindən əlavə törəmə vahidlərdən də geniş istifadə olunur. Məs.,  $[\kappa] = Sm \cdot sm^{-1}$ ;  $[\Lambda] = Sm \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$ ;  $[c] = mol/l$ . Bu vahidlərdən istifadə etdikdə (14.4) tənliyi aşağıdakı formaya düşür

$$\Lambda = \frac{1000}{c} \kappa \quad (14.4')$$

**Ekvivalent elektrik keçiriciliyi** ( $\lambda$ ) bir-birindən 1m məsafədə olan iki paralel elektrod arasında yerləşən və tərkibində 1ekv. həllolan maddə saxlayan məhlulun elektrik keçiriciliyinə deyilir. Ekvivalent və molyar elektrik keçiriciliklərinin müxtəlif amillərdən asılılığı oxşardır. Ona görə də ekvivalent elektrik keçiriciliyi üçün tənliklər molyar elektrik keçiriciliyi üçün olan tənliklərlə analojidir. Məs., yuxarıda göstərilən törəmə vahidlər sistemində ekvivalent elektrik keçiriciliyi ( $[\lambda] = Sm \cdot sm^2 \cdot ekv^{-1}$ ) aşağıdakı tənliklə hesablanır

$$\lambda = \frac{1000}{c} \kappa \quad (14.4'')$$

burada,  $c$  – normal qatılıqdır ( $ekv/l$ ).

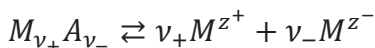
Molyar və ekvivalent elektrik keçiricilikləri arasında əlaqə aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

$$\lambda = \frac{\Lambda}{\nu_i z_i} \quad (14.5)$$

burada,  $\nu_i$  - 1 molekulun dissosiasiyasından alınan  $i$  ionunun sayı,  $z_i$  isə onun yüküdür.

Molyar elektrik keçiriciliyi məhlulun qatılığı azaldıqca artır və  $c \rightarrow 0$  yaxınlaşdıqda müəyyən maksimal həddə qiymətə  $\Lambda^\infty$  (və ya  $\Lambda^0$ ) yaxınlaşır.  $\Lambda^\infty$  ( $\Lambda^0$ ) - sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyi adlanır.

Məhlulların molyar elektrik keçiriciliyinin ionların hərəkət sürətindən asılılığına baxaq. Qəbul edək ki, elektrolit məhlulu en kəsiyinin sahəsi  $s$   $m^2$  olan şüşə boruya doldurulmuşdur, elektrodlar arasında məsafə  $l$   $m$ , onlar arasında potensiallar fərqi  $E$   $V$ -dur. Elektrolit məhlulda



tənliyi üzrə dissosiasiya edir. Elektrolitin qatılığı  $c_m$   $mol/m^3$ , dissosiasiya dərəcəsi  $\alpha$ , kation və anionların hərəkət sürəti  $u'_+$  və  $u'_-$   $m/san$ -dir.

Borunun en kəsiyindən 1 saniyədə keçən yükün miqdarını hesablayaq. Kation və anionların məhlulda qatılığı  $\alpha v_+ c_m$  və  $\alpha v_- c_m$   $mol/m^3$  olacaqdır. Bir saniyədə borunun en kəsiyindən  $\alpha v_+ c_m s u'_+$  mol kation keçəcək və onlar  $\alpha v_+ c_m s u'_+ z_+ F$   $Kl$  elektrik yükü daşıyacaq, çünki 1 mol kation  $z_+ F$   $Kl$  yük daşıyır. Əks istiqamətdə anionlar  $\alpha F v_- |z_-| u'_- s c_m$   $Kl$  yük daşıyacaqdır. Cərəyan şiddəti  $I$  məhlulun  $s$  en kəsiyindən 1 saniyədə keçən ümumi yükün miqdarı olduğundan kation və anionların 1 saniyədə daşdıqları yüklərin cəminə bərabərdir

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

İonların hərəkət sürəti  $u'_+$  və  $u'_-$  sahənin intensivliyi  $E/l$  ilə düz mütənasibdir

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

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

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

ionların xaotik hərəkəti əsasən saxlansa da bir istiqamət üstünlük təşkil edir. Müsbət ionlar mənfi elektroda, mənfi ionlar müsbət elektroda doğru yerdəyişmə (miqrasiya) edir. Bu da elektrik yüklərinin daşınmasını təmin edir. Verilmiş növ ionun nizamlı hərəkətinin orta sürətinin elektrik sahəsinin intensivliyinə olan nisbətində həmin **ionun yürüklüyü** (*ionun mütləq sürəti*) deyilir. Sahənin intensivliyi vahidə bərabər olduqda ionun sürəti və yürüklüyü ədədi qiymətcə bərabər olur. Sonuncu tənliklərdən alırıq

$$I = \alpha F(v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-) \frac{E_{scm}}{l} \quad (14.6)$$

Digər tərəfdən  $R$  müqavimətini molyar elektrik keçiriciliyi  $\Lambda$  ilə əlaqələndirmək olar.  $\rho = \frac{1}{\alpha} v \varnothing \alpha = \Lambda c_m$  olduğundan

$$R = \rho \frac{l}{s} = \frac{l}{s \Lambda c_m} \quad (14.7)$$

Onda Om qanununu nəzərə alsaq, alırıq

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_{scm}}{l} \Lambda \quad (14.8)$$

(14.6) və (14.8) tənliklərin sağ tərəflərinin bərabərliyindən alırıq

$$\Lambda = \alpha F(v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-) \quad (14.9)$$

Bu tənlik məhlulların molyar elektrik keçiriciliyinin ionların yürüklüyündən asılılığını ifadə edir. Göründüyü kimi, elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi, ionların yürüklüyü və yükünün qiyməti böyük olduqca elektrolit məhlulunun molyar elektrik keçiriciliyi də böyük olur. (14.9) tənliyinə görə məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi həmçinin elektrolit molekulunun dissosiasiya etdiyi ionların sayından da asılıdır.

$$\Lambda_i = F |z_i| u_i \quad (14.10)$$

hasilinə *ionun molyar elektrik keçiriciliyi* deyilir. İon üçün molyar kəmiyyətin onun yükünə olan nisbəti ekvivalent kəmiyyətə bərabər olduğundan

$$\lambda_i = Fu_i \quad (14.10')$$

kəmiyyəti *ionun ekvivalent elektrik keçiriciliyi* adlanır.

Aydındır ki, ionun molyar və ekvivalent elektrik keçiricilikləri aşağıdakı kimi əlaqələnin

$$\Lambda_i = z_i \lambda_i \quad (14.11)$$

(14.10) tənliyini (14.9) tənliyində nəzərə alsaq, alarıq

$$\Lambda = \alpha(v_+ \Lambda_+ + v_- \Lambda_-) \quad (14.12)$$

Tənlilik elektrolit məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyini elektroliti əmələ gətirən ionların molyar elektrik keçiricilikləri ilə əlaqələndirir.

Qüvvətli elektrolitlər üçün  $\alpha = 1$  olduğundan

$$\Lambda = v_+ \Lambda_+ + v_- \Lambda_-$$

Sonsuz durulaşmış məhlullarda elektrolit tam dissosiasiya etdiyindən ( $\alpha = 1$ )

$$\Lambda^\infty = v_+ \Lambda_+^\infty + v_- \Lambda_-^\infty \quad (14.13)$$

burada,  $\Lambda_+^\infty$  və  $\Lambda_-^\infty$  sonsuz durulaşmada kation və anionların molyar elektrik keçiricilikləridir.

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

\* Elektrolit məhlullarında maddə axını ( $I$ ) dörd üsulla baş verə bilər: *Diffuziya* – sistemin daxilində və ya sistemlə ətraf mühit arasında kimyəvi potensiallar fərqi olması nəticəsində maddə daşınması; *Miqrasiya* – elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində elektrik yüklü hissəciklərin daşınması; *Konveksiya* – xarici mexaniki qüvvələrin təsiri nəticəsində (məsələn, qarışdırma) maddə

daşınması; ***İstilik mübadiləsi*** – sistemin hissələri və ya sistemlə ətraf mühit arasında temperatur fərqi nəticəsində maddə daşınması. Beləliklə

$$I = I_{dif.} + I_{miqr.} + I_{konv.} + I_{term.}$$

Bir çox hallarda ümumi axın tənliyi sadələşir. İzotermik şəraitdə  $I_{term.} = 0$ . Bərk elektrolitlərdə  $I_{konv.} = 0$ . Yüksüz hissəciklər üçün  $I_{miqr.} = 0$ .

\* İonların hərəkət sürəti sahənin gərginliyi və mühitin müqaviməti ilə şərtlənir. Mühitin müqaviməti onun özlülüyü və hərəkət edən ionun ölçüsündən asılıdır. Sferik simmetrik ionlar üçün Stoks qanununa görə  $u = \frac{f}{6\pi\eta r}$  yazmaq olar. Burada,  $u$ ,  $r$ ,  $f$  - ionun sürəti, radiusu və ona təsir edən qüvvədir;  $\eta$  - mühitin özlülüyüdür. Tənlikdən görünür ki, digər parametrlər eyni olduqda ionun radiusu kiçik olduqca onun sürəti və uyğun olaraq elektrik keçiriciliyi böyük olacaq.

LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl sırasında sulu məhlullarda molyar elektrik keçiriciliyi artır. Bu, onu göstərir ki, sulu məhlullarda hidratlaşmış  $Li^+$  ionundan  $Cs^+$  ionuna radius kiçilir. Bu kəmiyyət ionların ***Stoks radiusu*** və ya ***ionların effektiv hidratlaşmış radiusu*** (hidrodinamik radius) adlanır. Verilmiş sırada duzların ərintilərində molyar elektrik keçiriciliyi azalır, çünki bu sırada kationun kristalloqrafik radiusu böyüyür (ərintidə ionun solvat təbəqəsi olmur).

\* Öz-özünə ionlaşaraq  $H^+$  ionu əmələ gətirə bilən həlledicilərin məhlulunda həlledici ionunun hərəkət mexanizmi iki yolla baş verir. Birinci, bütün ionlarda olduğu kimi, həlledici ionu elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində həlledici kütləsinə nəzərən yerini dəyişir (elektromiqrasiya baş verir). Bu yolla elektrik keçiriciliyi küçüldür. İkinci, qonşu həlledici molekuluna protonun daşınması istiqamətlənmiş kimyəvi reaksiya ilə baş verir. Belə mərhələlər nəticəsində hissəcik fəzada yerini kifayət qədər dəyişmir, ancaq yük uzaq məsafəyə ötürülür (estafet mexanizmi). Məhz bunun nəticəsidir ki, verilmiş həlledici məhlulunda həlledicinin öz-özünə ionlaşma məhsulu olan ionların molyar elektrik keçiriciliyi digər ionlarınkindən xeyli böyük olur.

\* Birinci növ naqillərdə olduğu kimi məhlulların müqavimətini körpü üsulu ilə ölçürlər. Ölçməni həm sabit, həm də dəyişən cərəyan vasitəsilə aparmaq olar. Sabit cərəyanda ölçmə metodikası nisbətən sadə olsa da bu halda məhluldan cərəyanın keçməsi yüklərin fəzada yenidən paylanmasını yaratdığından məhlulun həcmində potensiallar fərqi yaranmasına səbəb olur ki, bu da qatılığın dəyişməsi və ya elektroliz prosesi ilə nəticələnir. Ona görə də sabit cərəyanla ölçmə zamanı elektrolit məhlulunun müqaviməti əsaslı dəyişə bilər. Bu səbəbdən sabit cərəyanda ölçmə yalnız o sistemlərdə tətbiq etmək olunur ki, həmin sistemlər üçün uyğun polyarlaşmayan elektrodlar seçmək mümkün olsun. Bu, elektrodların hər ikisi məhluldakı ionların birinə görə dönmə olduqda mümkündür. Çox az miqdarda məhlullar üçün yalnız bir iona görə dönmə elektrodlar seçmək mümkündür. Bu səbəbdən praktikada dəyişən



cərayanda ölçmə metodikası geniş istifadə olunur. Bu halda tutum və induksiya effektlərini kompensasiya etmək və ya nəzərə almaq kimi çətinliklər ortaya çıxır.

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

Həlli: Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi

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

Molyar elektrik keçiriciliyini (14.4) formulu ilə hesablamaq üçün qatılıq  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$  vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

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

Molyar elektrik keçiriciliyini (14.4') formulu ilə də hesablamaq olar. Bunun üçün xüsusi elektrik keçiriciliyi  $\text{Sm}\cdot\text{sm}^{-1}$ , qatılıq  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$  vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

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

Molyar elektrik keçiriciliyi üçün alınmış qiymətləri müqayisə etsək, onların bərabər olduğunu görürük. Bu onu göstərir ki, molyar elektrik keçiriciliyinin hesablanmasında (14.4) və ya (14.4') formullarından istifadə etdikdə vahidlərə diqqət yetirmək lazımdır.

\*Məsələ. Elektrodlar arası məsafə 5 sm, hər bir elektrodun sahəsi  $2 \text{ sm}^2$  olarsa, 291 K temperaturda 1 M  $\text{AgNO}_3$  məhlulunun elektrik keçiriciliyini hesablayın. Bu məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi  $\Lambda=94,3 \text{ Sm}\cdot\text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Həlli: Verilmiş məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyini hesablayaq:

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

$\alpha = \frac{1}{\rho}$  və  $R = \rho \frac{l}{S}$  olduğundan elektrik keçiriciliyinin  $\left(\frac{1}{R}\right)$  qiymətini hesablaya bilərik:

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

## 14.2. Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı

Verilmiş elektrolit məhlulu üçün elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı iki faktorla əlaqədardır: *a)* elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi; *b)* ionlar arasında elektrik qarşılıqlı təsiri ilə.

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

Molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ifadə edən ümumi tənliyi müəyyən edək. Bunun üçün əvvəlcə (14.9) tənliyini məhlulun sonsuz durulaşmış halı üçün yazaq. Bu halda  $\alpha = 1$  və  $u_i = u_i^\infty$  olduğundan alırıq

$$\Lambda^\infty = F(v_+z_+u_+^\infty + v_-|z_-|u_-^\infty) \quad (14.14)$$

(14.9) tənliyini sonuncu tənliyə bölək və elektroneytrallıq şərtini ( $v_+z_+ = v_-|z_-|$ ) nəzərə alaq

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (14.15)$$

və ya

$$\Lambda = \alpha f_\Lambda \Lambda^\infty \quad (14.16)$$

burada,

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (14.17)$$

ifadəsi **elektrik keçiriciliyi əmsali** adlanır.

Zəif elektrolitlərin duru məhlullarında ionlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir zəifdir. Ona görə də  $u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty$ , uyğun olaraq  $f_\Lambda = 1$ . Onda (14.16) tənliyindən zəif elektrolit elektrolitlər üçün alırıq

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\infty \quad \text{və ya} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \quad (14.18)$$

Beləliklə, zəif elektrolitlərin duru məhlullarında molyar elektrik keçiriciliyi qatılıqdan asılı olaraq ona görə dəyişir ki, dissosiasiya dərəcəsi  $\alpha$  qatılıqdan asılı olaraq dəyişir. Buna görə də zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsinə onların məhlullarının elektrik keçiriciliyinə görə təyin etmək olar.

Zəif elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ifadə edək. Bunun üçün kütlələrin təsiri qanununa görə qatılıqla dissosiasiya dərəcəsi arasında asılılığı müəyyən edək. Binar zəif elektrolitlərin dissosiasiyası üçün tarazlıq sabiti (ionların qatılığı kiçik olduğundan onların aktivliklərini qatılıqlarına bərabər götürürük  $a \approx c$ )

$$K = \frac{a^2}{1-\alpha} c \quad (14.19)$$

$\alpha$  -nın kiçik qiymətlərində  $1 - \alpha \approx 1$  olduğundan (14.19)

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

Sonuncu tənliyi (14.18) tənliyində nəzərə alaraq

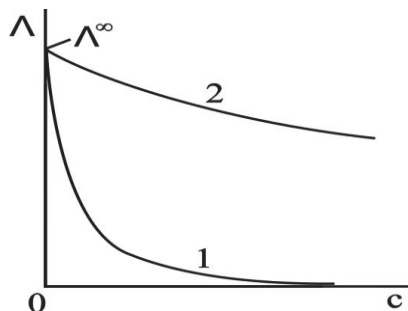
$$\Lambda = \sqrt{\frac{K}{c}} \cdot \Lambda^\infty \quad (14.20)$$

Bu ifadədən görünür ki, qatılıq artdıqca zəif elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyi kəskin azalır.

Qüvvətli elektrolitlər üçün  $\alpha \approx 1$  olduğundan (14.16) tənliyindən alırıq

$$\Lambda = f_\Lambda \Lambda^\infty \quad (14.21)$$

Beləliklə, qüvvətli elektrolit məhlullarında molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılı olaraq dəyişməsi elektrik keçiriciliyi əmsalı ilə, yəni elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin ionların hərəkət sürətinə təsiri ilə şərtlənir. Qüvvətli elektrolitlərin molyar elektrik keçiriciliyi zəif elektrolitlərə nəzərən qatılıqdan daha az asılıdır (şəkil 14.1).



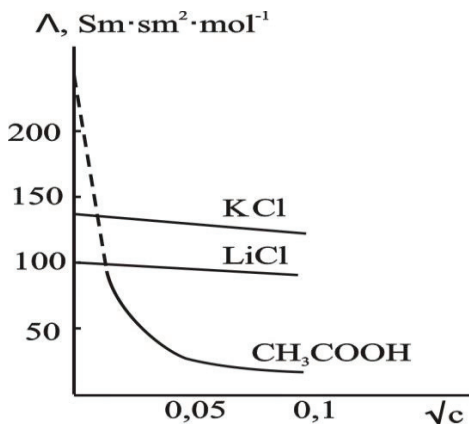
**Şəkil 14.1.** Zəif (1) və qüvvətli (2) elektrolitlərin molyar elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı.

Bu onunla izah olunur ki, qüvvətli elektrolit məhlulunda elektrik keçiriciliyi əmsalı zəif elektrolit məhlulunda dissosiasiya dərəcəsinə nəzərən qatılıqdan daha zəif asılıdır.

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

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c} \quad (14.22)$$

burada  $A$  həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı olan əmsaldır. Göründüyü kimi,  $\Lambda - \sqrt{c}$  koordinatlarında bu tənliyə düz xətt uyğun gəlir (şək. 14.2). Həmçinin (14.22) tənliyindən görünür ki, müxtəlif qatılıqlarda təcrübi təyin olunmuş  $\Lambda$ -nın qiymətlərinə əsasən qurulmuş  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  asılılığını  $c = 0$  qatılığına ekstrapolyasiya etməklə qüvvətli elektrolit üçün  $\Lambda^\infty$ -un qiymətini tapmaq olar.



**Şəkil 14.2.** Molyar elektrik keçiriciliyinin qatılığın kvadrat kökündən asılılığı

Zəif elektrolit məhlullarında  $\Lambda$  və  $\sqrt{c}$  arasında xətti asılılıq müşahidə olunmur (şəkil 14.2). Təcrübə göstərir ki, qatılıq azaldıqca  $\Lambda$  çox zəif artır, yalnız çox kiçik qatılıqlarda artım sürətli olur. Bu özünəməxsusluğa görə zəif elektrolitlər üçün  $\Lambda^\infty$ -un qiyməti Kolrauşun ionların bir-birindən asılı olmadan hərəkət etməsi qanununa ( $\Lambda^\infty = \nu_+ \Lambda_+^\infty + \nu_- \Lambda_-^\infty$  tənliyinə) görə tapılır. İonlar üçün uyğun qiymətlər məlumat kitabından götürülür.

$\Lambda^\infty$ -un qiymətini kombinə üsulu ilə də tapmaq olar (*bu üsulu qüvvətli elektrolitlərə də tətbiq etmək olar*). Məs., sirkə turşusu üçün

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty + \Lambda_{\text{HCl}}^\infty - \Lambda_{\text{NaCl}}^\infty$$

Bu onunla izah olunur ki, qüvvətli elektrolit məhlulunda elektrik keçiriciliyi əmsalı zəif elektrolit məhlulunda dissosiasiya dərəcəsinə nəzərən qatılıqdan daha zəif asılıdır.

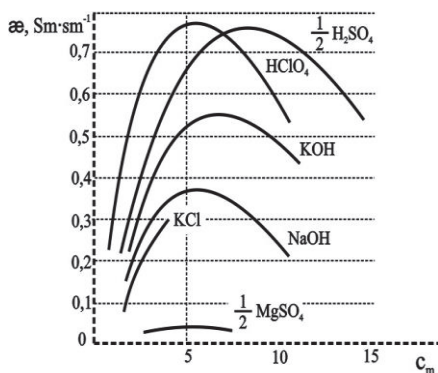
0,01 mol/l qatılıqlardan aşağı qatılıqlarda qüvvətli elektrolitlər üçün molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı Kolrausun empirik kvadrat kök qanunu ilə müəyyənləşir

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c} \quad (14.22)$$

burada  $A$  həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı olan əmsaldır. Göründüyü kimi,  $\Lambda - \sqrt{c}$  koordinatlarında bu tənliyə düz xətt uyğun gəlir (şək. 14.2). Həmçinin (14.22) tənliyindən görünür ki, müxtəlif qatılıqlarda təcrübi təyin olunmuş  $\Lambda$ -nın qiymətlərinə əsasən qurulmuş  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  asılılığını  $c = 0$  qatılığına ekstrapolyasiya etməklə qüvvətli elektrolit üçün  $\Lambda^\infty$ -un qiymətini tapmaq olar.

Qüvvətli elektrolit məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığına baxaq. (14.4) və (14.21) tənliklərindən alırıq

$$\kappa = c_m f_\Lambda \Lambda^\infty \quad (14.23)$$



**Şəkil 14.3.** Qüvvətli elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı

Bu tənlik mürəkkəb xarakter daşıyır. Duru məhlullarda  $f_\Lambda \approx 1$  və xüsusi elektrik keçiriciliyi qatılıqla düz mütənasib olaraq artır. Qatılıq artdıqca  $f_\Lambda$  azalır və düz mütənasiblik pozulur.

Böyük qatılıqlarda  $f_{\Lambda}$  -nın azalması qatılığın artmasından daha sürətli baş verərsə, onda  $\alpha = f(c_m)$  asılılıqlarında maksimum müşahidə olunur (şəkil 14.3).

\* Qüvvətli elektrolitlərin elektrostatik nəzəriyyəsi əsasında Debay, Hükkel və Onzager qüvvətli elektrolitlərin çox duru məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyi üçün ifadə almışlar. Onlara görə elektrolitin qatılığı artdıqca molyar elektrik keçiriciliyinin azalması ionlararası elektrostatik qarşılıqlı təsirin ionların hərəkətini ləngitməsi ilə izah olunur. Bu zaman ionların elektrostatik qarşılıqlı ləngiməsini doğuran iki effekt nəzərə alınır: **elektroforetik** (kataforetik) və **relaksasiya**. Hər iki effekt ion ətrafında ion atmosferinin olması ilə əlaqədardır.

\* Qüvvətli elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi zəif elektrik sahələrində ( $\leq 10^4 \text{V/m}$ ) sahənin gərginliyindən asılı deyildir. Elektrik sahəsinin yüksək gərginliklərində ( $10^7 \text{V/m}$ ) elektrik sahəsinin gərginliyi artdıqca qüvvətli elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi artır və gərginliyin böyük qiymətlərində  $\Lambda^\circ$ -a yaxınlaşır. Bu, **Vinin birinci effekti** adlanır. Zəif elektrolitlərin məhlullarında da elektrik keçiriciliyi elektrik sahəsinin gərginliyi artdıqca artır. **Vinin ikinci effekti** adlanan bu hadisə elektrik sahəsinin zəif elektrolitlərin dissosiasiyasına təsirini əks etdirir.

Dəyişən elektrik sahəsinin rəqs periodu ion atmosferinin relaksasiya müddəti ilə eyni tərtibdə olduqda elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi artır. Bu hadisə **Debay-Falkenhagen effekti** adlanır. Həqiqətən də elektrik sahəsinin tezliyi 1MHs və daha böyük olduqda molyar elektrik keçiriciliyi artır və  $\Lambda^\circ$ -dan bir qədər kiçik qiymətə malik olur.

\*Məsələ.  $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  sirkə turşusu məhlulunun 298 K temperaturda molyar elektrik keçiriciliyi  $109,78 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  -dir. Sirkə turşusunun dissosiasiya dərəcəsini, dissosiasiya sabitini və məhlulun pH-nı hesablayın. İonların sonsuz durulamada molyar elektrik keçiriciliklərinin qiymətini məlumat kitabından götürün.

*Həlli:* Məlumat kitabından tapırıq

$$\Lambda_{H^+}^0 = 349,8 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{CH_3COO^-}^0 = 40,9 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sonsuz durulamada sirkə turşusunun molyar elektrik keçiriciliyini

$$\Lambda^0 = \nu_+ \Lambda_+^0 + \nu_- \Lambda_-^0$$

tənliyi üzrə hesablayırıq (sirkə turşusu üçün  $\nu_+ = \nu_- = 1$ ):

$$\Lambda^0 = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Dissosiasiya dərəcəsi } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \frac{109,78}{390,7} = 0,281$$

Zəif binar elektrolitlər üçün dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0,281^2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4}}{1 - 0,281} = 1,746 \cdot 10^{-5}$$

Məhlulda  $H^+$  ionlarının qatılığı

$$c_{H^+} = \alpha \cdot c = 0,281 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4} = 4,468 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Onda

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg 4,468 \cdot 10^{-5} = 4,35$$

\*Məsəl. 291 K temperaturda KCl məhlulu üçün molyar elektrik keçiriciliyinin müxtəlif qatılıqlarda qiyməti aşağıdakı kimidir.

c, mol/l	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
$\Lambda$ , $\text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	129,1	127,3	122,4	112,0	98,3

$\Lambda$ -nin  $\sqrt{c}$ -dən asılığını qurmaqla sonsuz durulaşmada KCl-in molyar elektrik keçiriciliyini hesablayın.

Həlli: Kolraus tənliyinə görə  $\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$

$\Lambda^0$ -in qiymətini hesablamaq üçün  $\sqrt{c}$ -nin qiymətlərini tapmalıyıq.

c, mol/l	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
$\sqrt{c}$	0,01	0,032	0,1	0,316	1

$\Lambda = f(\sqrt{c})$  asılığının qrafikini qururuq. Həmin asılılıq xəttidir. Bu xətti  $c=0$  qatılığına ekstrapolyasiya edib  $\Lambda^0 = 130,2 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  qiymətini alırıq.

\* Məsəl. Sonsuz duru HCl,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , NaCl məhlullarında molyar elektrik keçiriciliyinin uyğun olaraq 426; 91; 126  $\text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  olduğunu bilərək sonsuz duru məhlulda sirkə turşusunun molyar elektrik keçiriciliyini hesablayın.

Həlli:  $\Lambda_{\text{HCl}}^0 = \Lambda_{\text{H}^+}^0 + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0$ ;  $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \Lambda_{\text{Na}^+}^0$  və

$\Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \Lambda_{\text{Na}^+}^0 + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0$  tənliklərindən

$$\Lambda_{\text{HCl}}^0 + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \Lambda_{\text{H}^+}^0 + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0$$

ifadəsini alırıq. Onda

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 426 + 91 - 126 = 391 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 14.3. İonların köçürülmə ədədi və onların təyin üsulları

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



yükünün miqdarı da müxtəlif olacaqdır. Hərəkiliyi böyük olan ionlar yükün daha çox hissəsini daşıyacaqdır.

Verilmiş növ ionun daşdığı yükün hissəsinə həmin **ionun köçürülmə ədədi** deyilir. Yəni, verilmiş növ ionun daşdığı yükün miqdarının ümumi daşınan yükün miqdarına olan nisbətində həmin ionun **köçürülmə ədədi** deyilir. Kation və anionlar üçün köçürülmə ədədi uyğun olaraq  $t_+$  və  $t_-$  ilə işarə olunur

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (14.23)$$

burada,  $Q_+$  və  $Q_-$  kationlar və anionların daşdığı yükün miqdarıdır. Bu tənlikdən  $t_+ + t_- = 1$  alınır. Ümumiyyətlə, yük daşıyıcılarının sayından asılı olmayaraq

$$\sum t_i = 1 \quad (14.24)$$

(14.16) tənliyində  $Q = I\tau$  ( $\tau$  - zamandır) olduğunu nəzərə alsaq, onda

$$Q_+ = \alpha F v_{+z_+} u_+ \frac{Esc_m}{l} \tau; \quad Q_- = \alpha F v_{-|z_-|} u_- \frac{Esc_m}{l} \tau \quad (14.25)$$

Axırıncı ifadələri (14.23) tənliyində yerinə qoyub, elektroneytrallıq şərtinə görə  $v_{+z_+} = v_{-|z_-|}$  olduğunu nəzərə alsaq, aşağıdakı ifadələri alırıq

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (14.25)$$

Bu tənliklərdən göründüyü kimi, yürüklüyü (hərəkiliyi) böyük olan ionlar yükün daha çox hissəsini daşıyır. Ancaq, bu, məhlulun elektroneytrallığının pozulmasına deyil, katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının müxtəlif cür dəyişməsinə gətirir.

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

$$\frac{\Lambda_+}{\Lambda_-} = \frac{Fz_+u_+}{F|z_-|u_-} = \frac{z_+u_+}{|z_-|u_-} = \frac{z_+t_+}{|z_-|t_-} \quad (14.26)$$

Qüvvətli elektrolitlər üçün  $\Lambda = v_+\Lambda_+ + v_-\Lambda_-$  olduğundan

$$v_+\Lambda_+ = t_+\Lambda \quad \text{və} \quad v_-\Lambda_- = t_-\Lambda \quad (14.27)$$

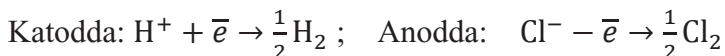
İonların köçürülmə ədədi izolə olunmuş ionu deyil, verilmiş elektrolitdə olan ionu xarakterizə edir. Ona görə də eyni bir ionun müxtəlif elektrolitlərdə köçürülmə ədədləri müxtəlif olacaqdır. İonların köçürülmə ədədi elektrolitin növündən başqa, həmçinin elektrolitin qatılığından da asılıdır. Təcrübi nəticələrə əsasən aşağıdakı qaydaları müəyyən etmək olar: 1) əgər köçürülmə ədədi  $t_i \approx 0,5$  olarsa, onda köçürülmə ədədi qatılıqdan çox zəif asılıdır; 2) əgər köçürülmə ədədi  $t_i < 0,5$ , onda qatılıq artdıqca köçürülmə ədədi kiçilir; 3) əgər  $t_i > 0,5$ , onda qatılıq artdıqca köçürülmə ədədi artır.

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

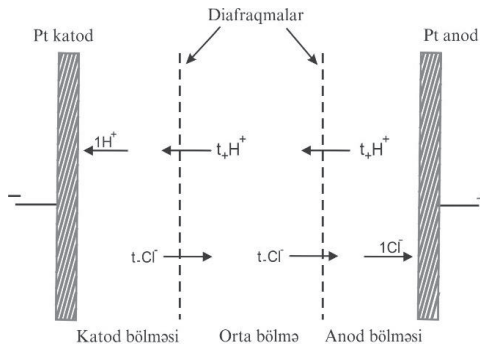
Köçürülmə ədədinə qatılığa nəzərən temperatur daha güclü təsir göstərir. Temperatur artdıqca ionların hərəkilikləri də artır, ancaq bu artım müxtəlif ionlar üçün müxtəlif olur. Ona görə də köçürülmə ədədi temperaturdan asılı olur. Təcrübi məlumatlara əsasən aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar: temperatur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

Köçürülmə ədədini müxtəlif üsullarla təyin edirlər: Hittorf üsulu, hərəkət edən sərhəd üsulu və köçürülmə olan qatılıq dövrlərinin köməyi ilə. Hittorf üsulu ilə ionların köçürülmə ədədinin təyininə baxaq.

**Hittorf üsulunda** elektroliz zamanı katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının dəyişməsinə görə ionların köçürülmə ədədini təyin edirlər. Bildiyimiz kimi, elektrik sahəsində kationlar və anionların hərəkət sürətlərinin müxtəlif olması onların müxtəlif miqdarda elektrik yükü keçirməsinə səbəb olur. Bu, məhlulun elektroneytrallığının pozulması ilə deyil, katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının müxtəlif cür dəyişməsi ilə nəticələnir. İonların köçürülmə ədədi ilə katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının dəyişməsi arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün elektroliz prosesinin material balansını tərtib etmək lazımdır. Şəkil 14.4-də xlorid turşusu məhlulunun elektroliz sxemi verilmişdir. Elektrodlar inert metaldan (Pt) hazırlanmışdır. Elektrodlararası fəza iki məsaməli diafraqma vasitəsilə üç hissəyə bölünmüşdür: katod, orta və anod bölmələri. Əgər məhluldan 1 Faradey (1F) yük keçərsə, onda Faradey qanununa görə elektrodlarda 1 mol  $H^+$  və 1 mol  $Cl^-$  ionları yüksüzləşəcəkdir



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



**Şəkil 14.4.**  $H^+$  və  $Cl^-$  ionlarının köçürülmə ədədini təyin etmək üçün  $HCl$  məhlulunun elektroliz sxemi

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

$$-1H^+ + t_+H^+ - t_- = -(1 - t_+)H^+ - t_-Cl^- \quad (14.24)$$

ifadəsini nəzərə alsaq, alırıq

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

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

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

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

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

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

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

Əgər elektrolizərdən  $Q$  Kulon elektrik yükü keçdikdə katod bölməsində HCl -un miqdarı  $\Delta n_k$  mol, anod bölməsində  $\Delta n_a$  mol azalarsa, onda aşağıdakı münasibətlər doğru olar

$$t_- = \frac{F\Delta n_k}{Q}; \quad t_+ = \frac{F\Delta n_a}{Q}; \quad \frac{t_-}{t_+} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n_a} \quad (14.28)$$

Göründüyü kimi, katod və anod bölmələrində elektrolitin mol miqdarının azalmasını ( $\Delta n_k$  və  $\Delta n_a$ ) bilməklə (14.24) və sonuncu tənlikdən istifadə etməklə kation və anionun köçürülmə ədədini müəyyən etmək olar. (14.28) tənliyi elektrodlar inert material olduqda (həll olmayan olduqda) doğrudur.

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

Aydındır ki, Hittorf üsulunda elektrolitin miqdarının dəyişməsi ( $\Delta n$ ) təcrübə aparılıqda qatılığın dəyişməsinə görə tapılır. Qatılığın dəyişməsi isə daşınan kationlar və anionların miqdarından başqa, həmçinin bu ionlar tərəfindən solvat təbəqəsi şəklində daşınan həlledici molekullarının miqdarından asılıdır.

Müxtəlif növ ionların solvat təbəqələrində olan həlledici molekullarının sayı müxtəlifdir və elektrodada ion yüksüzləşdikdə solvat təbəqəsi sərbəstləşir. Buna həlledici molekullarının elektrodalara doğru daşınması kimi də baxmaq olar və bu da qatılığın dəyişməsinə təsir göstərir. Həlledici molekullarının daşınmasını elektrolit məhluluna ionlara dissosiasiya etməyən maddə (məsələn, saxaroza) əlavə etməklə sübut etmək olar. Əgər elektroliz nəticəsində həlledici molekullarının daşınması baş verməsəydi, onda katod və anod bölmələrində əlavə olunan qeyri- elektrolitin qatılığı dəyişməməlidir. Ancaq təcrübə göstərir ki, katod və anod bölmələrində qeyri- elektrolitin qatılığı dəyişir. Bu, həlledicinin daşınmasını göstərir.

\* *Məsələ.* 295 K temperaturda sonsuz duru məhlullarda  $Sr^{2+}$  və  $Cl^-$  ionlarının elektrik yürüklüklərinin qiymətləri  $6,2 \cdot 10^{-8}$  və  $7,9 \cdot 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{san}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ –dir.  $SrCl_2$  məhlulunun molyar elektrik keçiriciliyini və məhlulda ionların köçürülmə ədədini müəyyən edin.

*Həlli:* Sonsuz duru məhlullarda elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyi və ionların yürüklüyü arasında əlaqə (14.14) tənliyi ilə müəyyənləşir

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

$$\Lambda^\infty = 96500 \frac{\text{Kl}}{\text{mol}} \cdot (1 \cdot 2 \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 1 \cdot 7,9 \cdot 10^{-8}) \frac{\text{m}^2}{\text{san} \cdot \text{V}} =$$

$$272,1 \frac{\text{A} \cdot \text{san}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{san} \cdot \text{V}} =$$

$$272,1 \cdot 10^{-4} \text{Sm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 = 272,1 \text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

İonun köçürülmə ədədi ilə onların yürüklükləri arasında əlaqə (14.25) tənliyi ilə müəyyənləşir. Sonsuz duru məhlullar üçün tənliyi aşağıdakı kimi yaza bilərik

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

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

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

## XV FƏSİL

ELEKTRODLAR VƏ ELEKTROKİMYƏVİ  
DÖVRƏLƏR

## 15.1. Elektrik hərəkət qüvvəsi və elektrod potensialı

Elektrokimyəvi elementdə



kimyəvi reaksiyası baş verdikdə hər bir elektrodda  $z$  ekv. maddə ayrıldıqda və ya həll olduqda Faradey qanununa görə xarici dövrədən  $zF$  Kl elektrik yükü keçir. Əgər sabit temperatur və təzyiqdə elektrokimyəvi element termodinamik dönən işləyirsə, onda termodinamikanın ikinci qanununa görə Gibbs enerjisinin azalması ( $-\Delta G$ ) maksimal faydalı işə ( $W'$ ) bərabər olur. Maksimal faydalı iş isə elektrokimyəvi elementdən alınan elektrik enerjisinə ( $zFE$ ) bərabər olur

$$-\Delta G = W' = zFE \quad (15.1)$$

burada,  $E$ -elementin elektrik hərəkət qüvvəsidir (e.h.q.);

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (15.2)$$

Elementin e.h.q.-si dönən elektrokimyəvi elementin qütbləri arasındakı potensiallar fərqi nə deyilir. Əgər elektrokimyəvi dövrədə hər hansı fazalar sərhədində tarazlıq pozularsa, onda dövrənin qütblərinin potensiallar fərqi e.h.q.-nə bərabər olmur və (15.2) tənliyini tətbiq etmək olmaz. (15.1) tənliyi müxtəlif kimyəvi reaksiyaların Gibbs enerjisinin dəyişməsinin hesablanmasında mühüm rol oynayır. Adətən izobar potensialın təyininin elektrokimyəvi üsulu termokimyəvi üsula nəzərən mühüm üstünlüklərə malik olur.

E.h.q.-ni ölçərkən kiçikomlu voltmetrdən istifadə etmək olmaz. Çünki onun elektrokimyəvi dövrəyə qoşulması kifayət

miqdarda elektrik cərəyanının axması ilə nəticələnir və tarazlıq pozulur. Buna görə də e.h.q. ölçmələrində kompensasiya üsulundan istifadə olunur. Üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, elektrokimyəvi dövrənin qütbləri arasındakı potensiallar fərqi cərəyan mənbəyinin potensiallar fərqi ilə kompensə olunur. Nəticədə dövrədən elektrik cərəyanı axmır və tarazlıq pozulmur.

Elektrokimyəvi elementin e.h.q.-si ilə bu elementdə baş verən kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabiti və reagentlərin aktivlikləri arasında əlaqə mövcuddur. Elektrokimyəvi elementdə dönmə baş verən (A) oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına baxaq. Kimyəvi reaksiyanın izoterm tənliyinə görə reaksiyanın Gibbs enerjisi bərabərdir

$$-\Delta G = RT \left( \ln K_a - \ln \frac{a_D^d a_L^l}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (15.3)$$

burada,  $K_a$ -aktivliklə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti;  $a_D, a_L, a_A, a_B$  - reagentlərin başlanğıc aktivlikləridir. (15.2) ifadəsini nəzərə alsaq, elementin e.h.q.-si üçün aşağıdakı termodinamik ifadəni alırıq

$$E = \frac{RT}{zF} \left( \ln K_a - \ln \frac{a_D^d a_L^l}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (15.4)$$

Standart şəraitdə  $a_A = a_B = a_D = a_L = 1$  olduqda elementin e.h.q.-si standart e.h.q. adlanır və  $E^0$  ilə işarə olunur. Reagentlərin aktivlikləri vahidə bərabər olduqda (15.4) tənliyindən alırıq

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a = \frac{b^0}{z} \ln K_a$$

burada,  $b^0 = \frac{RT}{F} = 8,61 \cdot 10^{-5} \cdot T$ ; 298K temperaturda  $b^0 = 0,0258V$ .

Sonuncu tənliklərdən

$$E = E^0 - \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_D^d a_L^l}{a_A^a a_B^b} \quad (15.5)$$

ifadəsini alırıq. (15.4) və (15.5) tənlikləri qeyri-müəyyəndir. Belə ki, bu tənliklərdən görüldüyü kimi, e.h.q.-nin işarəsi kimyəvi



reaksiya tənliyinin yazılış qaydasından asılıdır. Reaksiya tənliyini əksinə yazdıqda e.h.q.-nin işarəsi əksinə dəyişir. Qeyri-müəyyənliyin olmaması üçün əlavə şərtlər qəbul olunmalıdır. Bu şərtlər İUPAC (Beynəlxalq Nəzəri və Tətbiqi Kimya Cəmiyyəti) tərəfindən işlənmiş və tövsiyə olunmuşdur. Onların mahiyyəti ayrıca elektrodun potensialı və ya elektrod potensialı ilə tanış olduqdan sonra daha aydın olacaqdır.

Elektrokimyəvi sistemin əsas xüsusiyyətlərindən biri də onda baş verən reaksiya iştirakçılarının məkan baxımından ayrı-ayrı yerləşmələridir (elektron reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə xarici dövrə vasitəsilə ötürülür). Ona görə də ümumi cərəyan əmələgətirən reaksiya hərəsi ayrı bir elektrodun baş verən iki xüsusi reaksiyaya bölünür. Elektrokimyəvi sistemin e.h.q.-si (ümumi reaksiyanın gedişi zamanı onun kimyəvi enerjisinin dəyişməsinə əks etdirdiyindən) iki elektrod potensialının cəminə bərabər olmalıdır. Hər bir elektrod potensialı xüsusi elektrod reaksiyasının gedişi zamanı kimyəvi enerjinin dəyişməsinə əks etdirir. Beləliklə

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (15.6)$$

$\varepsilon_1$  və  $\varepsilon_2$ - elektrod potensiallarıdır.

Elektrokimyəvi sistemdə baş verən (A) reaksiyasını uyğun olaraq birinci və ikinci elektrodlarda baş verən



xüsusi reaksiyalara bölə bilərik.

Onda (15.5) ifadəsini aşağıdakı formada yaza bilərik.

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_1^0 - \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_D^d}{a_A^a} + \varepsilon_2^0 - \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_L^l}{a_B^b} = \\ &= \varepsilon_1^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_A^a}{a_D^d} + \varepsilon_2^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_B^b}{a_L^l} \end{aligned} \quad (7)$$

burada,  $\varepsilon_1^0$  və  $\varepsilon_2^0$  – standart elektrod potensiallarıdır və

$$\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 = E^0 \quad (15.8)$$

(15.5) və (15.7) tənliklərindən görünür ki, elektrod potensialı üçün tənlik elektrokimyəvi sistemin e.h.q.-si üçün ümumi termodinamik tənliklə eyni görünüşə malikdir

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad (15.9)$$

Aydındır ki, elektrod potensialının tənliyinə yalnız elektrod reaksiyasında iştirak edən maddələrin aktivlikləri daxildir. Standart elektrod potensialı elektrod reaksiyasında iştirak edən maddələrin aktivlikləri vahidə bərabər olan (yəni,  $a_i = 1$ ) döən elektrodun potensialına bərabərdir.

Təcrübi olaraq yalnız elektrokimyəvi sistemin e.h.q.-nin qiymətini ( $E$  və  $E^0$ ), yəni elektrod potensiallarının cəmini ( $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  və ya  $\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0$ ) təyin etmək olar, ayrılıqda verilmiş elektrodun potensialını təyin etmək mümkün olmur. Ona görə də  $\varepsilon_1$  və  $\varepsilon_2$  kəmiyyətlərinə (15.6) tənliyini ödəyən istənilən qiymətləri yazmaq olar. Başqa sözlə, elektrod potensialının qiyməti qeyri-müəyyən olur.  $\varepsilon$  kəmiyyətinin qiymətində bu qeyri-müəyyənliyi aradan qaldırmaq üçün əlavə şərtlər qəbul etmək lazımdır.

Adətən, belə şərt kimi hər hansı bir elektrodun potensialı sıfır qəbul edilir və digər bütün elektrodların potensiallarının qiyməti ona aid edilir. Hal-hazırda əsasən *şərti hidrogen şkalasından* istifadə olunur. Bu şkalada bütün temperaturlarda standart hidrogen elektrodunun potensialı sıfır qəbul edilir.

Hidrogen şkalasının daxil edilməsi müxtəlif elektrodların potensiallarına müəyyən ədədi qiymətlərin yazılmasına və onların bir-biri ilə müqayisə olunmasına imkan verdi. Ancaq elektrod potensialının və e.h.q.-nin işarəsi (yəni reaksiya tənliyinin hansı istiqamətdə yazılması) ilə bağlı qeyri-müəyyənliyi aradan qaldırmadı. Bu qeyri-müəyyənliyin nəticəsi idi ki, 1952-ci ilə qədər

Amerika və Avropada elektrod potensiallarının mütləq qiymətləri eyni olsa da, işarəcə fərqlənirdi. Elektrod potensiallarının işarələrini eyniləşdirmək üçün İUPAC (Stokholm, 1953) Beynəlxalq konvensiya qəbul etdi və bütün ölkələr üçün Avropada qəbul olunan işarələr sistemini tövsiyə etdi. Elektrod potensiallarının işarəsi haqqında konvensiyanın qəbul edilməsi elektrokimyəvi sistemin tərkib hissələrinin, xüsusi elektrod reaksiyalarının və yekun elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyinin yazılması ilə bağlı müəyyən qaydaların daxil edilməsi ilə əlaqədardır. **Konvensiyaya görə** istənilən elektrokimyəvi sistem aşağıdakı kimi yazılır: *əvvəlcə elektrodlardan birinin materialı, sonra bu elektrodla təmasda olan məhlul, daha sonra ikinci elektrodla təmasda olan məhlul, nəhayət ikinci elektrodun materialı göstərilir. Bu cür sxematik yazılışda elektrod məhluldan bir şaquli xətlə, müxtəlif məhlullar bir-birindən ya iki paralel şaquli xətlə (əgər iki məhlul sərhədində diffuziya potensialı tam aradan qaldırılmışsa), ya da bir şaquli punktir ilə (əgər diffuziya potensialı mövcuddursa) ayrılır. Əgər elektrod və ya məhlul bir neçə maddədən təşkil olunarsa, onda onlar sadalanır və bir-birindən vergüllə ayrılır (məhlulda olan maddənin əvəzinə potensial təyinedici ionu da yazmaq olar).*

*Elektrokimyəvi sistemin e.h.q.-si sağ və sol elektrodların potensialları fərqi bərabərdir:*

$$E = \varepsilon_{\text{sağ}} - \varepsilon_{\text{sol}} \quad (15.10)$$

*Əgər elektrokimyəvi sistemdə kationlar sol elektroddan sağ elektroda doğru (xarici dövrədə də elektronlar bu istiqamətdə) hərəkət edirlərsə, onda sistemin e.h.q.-si müsbət hesab olunur. Elektrod reaksiyasının tənliyi yazıldıqda sol tərəfdə maddənin oksidləşmiş, sağ tərəfdə reduksiya olunmuş forması göstərilir. Ümumi reaksiyanın tənliyi sağ elektroda uyğun reaksiya*

*tənliyindən, sol elektroda uyğun reaksiya tənliyini çıxmaqla müəyyənləşir.*

Yuxarıda deyilənlərdən belə bir nəticə alınır ki, verilmiş elektrodun potensialı sağ elektrod kimi verilmiş elektrod, sol elektrod kimi standart hidrogen elektrodundan təşkil olunmuş elektrokimyəvi sistemin e.h.q.-nə bərabərdir. Buradan belə bir nəticə alınır ki, yarıməlementin potensialının hidrogen şkalasında elektrod potensialının işarəsinə uyğun gəlməsi üçün yarıməlementin sxemi belə yazılmalıdır: şaquli xətdən solda məhlulda olan, sağda elektrodda olan maddələr göstərilir. Məsələn,



Deyilənləri konkret misalla aydınlaşdırıq. Sink elektrodunun potensialını müəyyən etmək üçün sağ elektrod kimi bu elektrodan, sol elektrod kimi standart hidrogen elektrodundan təşkil edilmiş sistemin e.h.q.-si ölçülməlidir. Elektrokimyəvi sistemin sxemi belədir

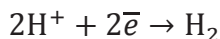
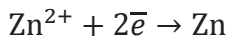


Sxemi belə də yazmaq olar

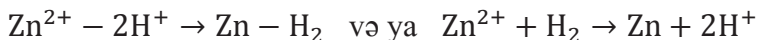


Çünki sol elektrodda potensial təyinedici  $\text{H}^+$ , sağ elektrodda  $\text{Zn}^{2+}$  ionlarıdır. Göründüyü kimi, məhlullar sərhəddində iki şaquli xətt qoyulmuşdur, yəni diffuziya potensialı aradan qaldırılmışdır, əks halda e.h.q.-nin qiymətinə diffuziya potensialının da qiyməti daxil edilməlidir.

Sağ və sol elektrod reaksiyalarının tənlikləri belədir



Elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyini müəyyən etmək üçün sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənliyi çıxıq. Onda alırıq



Bildiyimiz kimi, bu reaksiya praktiki olaraq baş vermir. Bunun fiziki mənası odur ki, (B) elektrokimyəvi sisteminin e.h.q.-nin işarəsi mənfidir. (15.1) tənliyindən görüldüyü kimi,  $E > 0$  olan elektrokimyəvi sistemlərdə kimyəvi reaksiya özbaşına baş verir.  $E < 0$  olan elektrokimyəvi sistemlərdə reaksiya verilmiş şəraitdə gedə bilməz. Doğrudan da təcrübə göstərir ki, (B) sistemində kationlar sağ elektrodun sol elektroda doğru hərəkət edirlər.

(B) elektrokimyəvi sisteminin əvəzinə  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$  dövrəsini yazsaq, bu dövrdə müsbət yük soldan sağa hərəkət edəcək və dövrənin e.h.q.-si sıfırdan böyük olacaq. Ancaq, bu dövrənin e.h.q.-si sink elektrodunun potensialına bərabər olmayacaq, ondan işarəsinə görə fərqlənəcək.

Müxtəlif elektrodlar üçün standart elektrod potensiallarının hidrogen şkalasında şərti qiymətləri müəyyənləşdirilmiş və müxtəlif sorğu kitablarında verilmişdir.

\* Fazalar sərhədində yüklü hissəciklərin tarazlığını (məsələn, elektrod-məhlul sərhədində) öyrənərkən elektrokimyəvi potensial anlayışı mühüm əhəmiyyətə malik olur. Elektrokimyəvi potensial anlayışını daha yaxşı başa düşmək üçün daxili, xarici və səthi potensial anlayışları ilə tanış olaq.

*Daxili potensial*  $\varphi$  (fi) vakuumda sonsuz uzaq məsafədə yerləşmiş nöqtədən elementar müsbət yükü  $e_0$  (təcrübi yük) fazanın daxilinə gətirmək üçün görülməsi lazım gələn işə bərabərdir. Bu zaman nəzərdə tutulur ki, yalnız elektrostatik qarşılıqlı təsir baş verir və digər yüklərin vəziyyəti dəyişmir.

Vakuumda sonsuz uzaq məsafədə yerləşmiş elementar müsbət yükü ( $e_0$ ) fazanın yaxınlığında yerləşən  $A$  nöqtəsinə gətirmək üçün görülməsi lazım gələn işə *xarici potensial*  $\psi$  (psi) deyilir.  $A$  nöqtəsi fazanın səthindən elə məsafədə yerləşir ki, bu məsafədə elementar müsbət yük  $e_0$  fazanın səthində “güzgü” yükü yarada bilmir. Bu məsafə  $\sim 10^{-4} \text{ sm}$  təşkil edir.

Kondensləşmiş faza-vakuum sərhədində yaranan potensial *səthi potensial*  $\chi$  ( $x_i$ ) adlanır. Başqa sözlə, elementar mənfəi yükü fazanın daxilindən fazanın bilavasitə yaxınlığında yerləşən  $A$  nöqtəsinə gətirmək üçün görülməsi lazım gələn işə səthi potensial deyilir.

Aydındır ki, kondensləşmiş hər hansı fazanın daxili potensialı xarici və səthi potensialların cəminə bərabərdir:  $\varphi = \psi + \chi$

Yalnız xarici potensial ölçülə bilər. Səthi potensialı ölçmək mümkün deyil, ona görə də daxili potensial qeyri-müəyyən kəmiyyət olaraq qalır.

Elektrokimyəvi potensial  $\bar{\mu}$  yüklü hissəciyin energetik halını xarakterizə edir ki, bu halda həm elektrik, həm də kimyəvi köçürülmə işləri nəzərə alınır. Formal olaraq elektrokimyəvi potensialı kimyəvi potensiala analogi olaraq müəyyən etmək olar

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

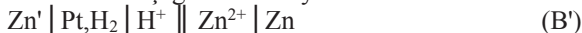
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi$$

Yüksüz hissəciklər üçün kimyəvi potensiala uyğun olaraq elektrokimyəvi potensial yüklü hissəciyin iştirak etdiyi prosesin istiqamətini müəyyən edir. Proses o istiqamətdə baş verir ki, elektrokimyəvi potensialın qiyməti həm hər bir faza daxilində, həm də bütövlükdə sistemdə bərabərləşsin. Yüklü hissəcik müxtəlif fazalar arasında tarazlıqda olduqda hissəciyin müxtəlif fazalardakı elektrokimyəvi potensiallarının qiymətləri bərabərləşir.

\* İki fazanın daxilindəki iki nöqtə arasındakı potensial sıçrayışı həmin fazaların daxili potensiallarının fərqinə bərabər olub *qalvani-potensial* adlanır. Qalvani-potensialı ölçmək olmur, belə ki, müxtəlif fazalarda yerləşən nöqtələr arasında potensiallar fərqini ölçmək mümkün deyil (yalnız kimyəvi tərkibi eyni olan nöqtələr arasında elektrik potensiallar fərqini ölçmək mümkündür).

Müxtəlif fazaların səthləri yaxınlığındakı nöqtələr arasındakı potensiallar fərqi *volta-potensial* adlanır. Onun qiyməti fazaların xarici potensiallarının fərqi ilə müəyyənləşir. Volta-potensialı ölçmək olur, belə ki, hər iki nöqtə eyni fazada (vakuüm, hava) yerləşir.

\* Elektrokimyəvi elementin sxemini (B) formasında yazdıqda elektrokimyəvi elementin e.h.q.-nə kontakt potensiallar fərqi əlavə olunur. Bunu nəzərə almaq üçün elektrokimyəvi elementin hər iki qütbündə metallar eyni olmalıdır. Yəni, elementin sxemi aşağıdakı kimi yazılmalıdır



Ancaq praktikada elektrokimyəvi sistemlərin sxemi birinci halda olduğu kimi də göstərilir. Çünki sistemin e.h.q.-ni ölçərkən sol elektroda sink lövhə birləşdirməyə ehtiyac yoxdur. Belə ki, ölçmə qurğusunun çıxışları eyni materialdan (məsələn, misdən) hazırlandığından kontakt potensiallar fərqi aradan qaldırılır.

Qeyd edək ki, elektrokimyəvi elementin sxemini yazdıqda həlledicilər göstərilməlidir. Məs.,

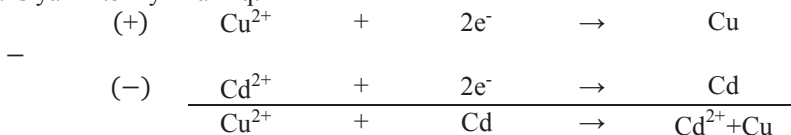


Burada aq həlledicinin su olduğunu göstərir. Praktikada, sadəlik üçün, həlledici su olduqda adətən qeyd olunmur.

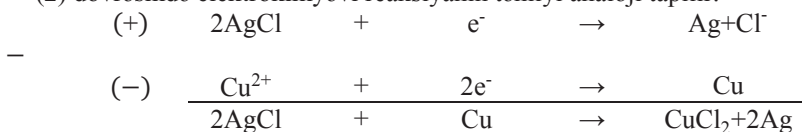


Elektrokimyəvi dövrlərində baş verən reaksiyaların tənliklərini yazın.

*Həlli:* (1) dövrəsində sağ və sol elektrod reaksiyalarını yazıb (tənliyin solunda oksidləşmiş, sağında reduksiya olunmuş forma yazılır) sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənliyi çıxmaqla elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyini alırıq:



(2) dövrəsində elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyi analogi tapılır:



## 15.2. Birinci və ikinci növ elektrodlar

Adətən, elektrodları elektrod reaksiyasının təbiətinə görə təsnif edirlər. Elektrodların aşağıdakı tipləri fərqləndirilir: birinci növ, ikinci növ, qaz, oksidləşmə-reduksiya, ionasektiv və s. elektrodlar.

**Birinci növ elektrodlar** öz ionları olan məhlulə salınmış metal və ya qeyri-metaldan ibarətdir. Buna görə də onlar kationa və ya aniona görə dönən olur. Kationa görə dönən birinci növ elektrodun sxemini belə göstərmək olar:  $M^{z+} | M$

Elektrod reaksiyasının tənliyi belədir:  $M^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow M$ . Bu elektrodun potensialı

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \varepsilon_{M^{z+}|M}^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

Təmiz metalda atomların aktivliyi vahidə bərabər

olduğundan

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \varepsilon_{M^{z+}|M}^0 + \frac{b^0}{z} \ln a_{M^{z+}} \quad (15.11)$$

(15.11) tənliyindən görünür ki, kationa görə dönən birinci növ elektrodun potensialı metalın təbiəti və temperaturdan başqa ancaq məhluldakı metal kationlarının aktivliyindən asılıdır. Elektrod potensialının qiymətini bilavasitə müəyyən edən ionlar *potensial təyinedici (potensialmələğətirici)* ionlar adlanırlar.

Kationa görə dönən birinci növ elektrodla misal olaraq  $AgNO_3$  məhluluna salınmış gümüşü,  $CuSO_4$  məhluluna salınmış misi göstərmək olar. Mis elektrodun sxemi belədir:  $Cu^{2+}|Cu$

Bu elektrodla  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$  elektrod reaksiyası baş verir. Onun elektrod potensialı

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{b^0}{z} \ln a_{Cu^{2+}}$$

298 K temperaturda  $\varepsilon^0$  və  $b^0$  kəmiyyətlərinin qiymətlərini nəzərə alsaq

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}(V) = 0,337 + 0,0129 \ln a_{Cu^{2+}}$$

Aniona görə dönən birinci növ elektrodla misal olaraq selen elektrodunu göstərmək olar. Sxemi  $Se^{2-}|Se$ , elektrod reaksiyasının tənliyi  $Se + 2\bar{e} \leftrightarrow Se^{2-}$ , elektrod potensialı

$$\varepsilon_{Se^{2-}|Se} = \varepsilon_{Se^{2-}|Se}^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{Se}}{a_{Se^{2-}}} \quad \text{şəklindədir.}$$

$a_{Se} = 1$  olduğundan

$$\varepsilon_{Se^{2-}|Se} = \varepsilon_{Se^{2-}|Se}^0 - \frac{b^0}{z} \ln a_{Se^{2-}}$$

298 K temperaturda

$$\varepsilon_{Se^{2-}|Se}(V) = 0,78 - 0,0129 \ln a_{Se^{2-}}$$

Amalqama elektrodla da birinci növ elektrodla aiddir. Bu elektrodla reduksiya olunmuş forma hər hansı bir metalın amalqaması, oksidləşmiş forma bu metalın ionlarıdır (amalqama



hər hansı bir metalın civədə məhluluna deyilir). Amalqama elektrodunun sxemi:  $M^{z+}|M(\text{Hg})$ ,

elektrod reaksiyasının tənliyi  $M^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow M(\text{Hg})$ ,

elektrod potensialının ifadəsi

$$\varepsilon_{M^{z+}|M(\text{Hg})} = \varepsilon_{M^{z+}|M(\text{Hg})}^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

kimidir. Burada  $a_{M^{z+}}$  və  $a_M$  -uyğun olaraq məhlulda metal ionlarının və amalqamada metal atomlarının aktivlikləridir. Ümumi halda  $a_M \neq 1$ .

Qeyd edək ki, amalqama elektrodlarında həll olan metal civədən aktiv olmalıdır (civəyə nəzərən daha mənfi tarazlıq potensialına malik olmalıdır). Yalnız bu halda civə amalqama elektrodunda indifferent olub, məhlula ionlarını göndərə bilmir. Doğrudan da bu halda əgər məhlulda civə kationları olarsa, onlar civədə həll olan metalı oksidləşdirərək yüksüz civə atomlarına çevirəcək. Ona görə də aktiv metal amalqamasında elektrod potensialı yalnız həll olan metalın oksidləşmə-reduksiya tarazlığı ilə müəyyən olacaqdır.

**İkinci növ elektrodlar** çətin həll olan duzu ilə örtülmüş və həmin duzun anionları olan məhlula salınmış metal naqıldən ibarətdir. İkinci növ elektrodlar üç fazadan ibarət olduğundan iki fazalar sərhədinə malik olur: metal-duz, duz-məhlul. Buna görə də iki parsial tarazlığa malikdir: metal və çətin həll olan duz arasında metal kationlarının, duz ilə məhlul arasında anionların tarazlığı. İkinci növ elektrodların sxemi ümumi halda  $A^{z-}|MA, M$ , elektrod reaksiyasının tənliyi  $MA + z\bar{e} \leftrightarrow M + A^{z-}$ ,

elektrod potensialının tənliyi

$$\varepsilon_{A^{z-}|MA, M} = \varepsilon_{A^{z-}|MA, M}^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}}$$

kimidir. Nəzərə alsaq ki, təmiz bərk fazalarda maddələrin aktivlikləri vahidə bərabərdir, onda sonuncu ifadə sadələşir

$$\varepsilon_{Az|MA,M} = \varepsilon_{Az^-|MA,M}^0 - \frac{b^0}{z} \ln a_{Az^-} \quad (15.12)$$

Beləliklə, ikinci növ elektrodların potensialı çətin həll olan maddənin anionlarının məhluldakı aktivlikləri ilə müəyyənləşir. İkinci növ elektrodların potensialları asan təkrar olunan və davamlıdır (zaman keçdikcə qiymətləri dəyişmir). Ona görə də elektrokimyəvi ölçmələrdə bu elektrodlardan müqayisə elektrodları (standart yarıməlementlər) kimi geniş istifadə olunur. Praktiki baxımdan kalomel və xlor-gümüş elektrodları daha maraqlıdır.

*Kalomel elektrodu.* Kalomel elektrodu kalium xlorid məhlulu ilə təmasda olan kalomelin ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) civə ilə qarışığından hazırlanmış pasta ilə örtülmüş civədən ibarətdir. Sxemi və elektrod reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir:



Kalomel elektrodunun potensialı xlorid ionuna görə dönəndir və xlorid ionlarının məhlulda aktivliyindən asılıdır

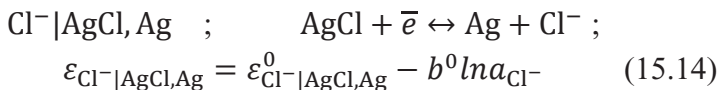
$$\varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - b^0 \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (15.13)$$

298 K temperaturda

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}(V) = +0,2678 - 0,0258 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Praktikada kalium xloridin doymuş, 1,0 və 0,1 mol/l qatılıqlı məhlulları olan kalomel elektrodları daha çox tətbiq olunur. Kalium xloridin doymuş məhlulu  $\text{Cl}^-$  ionlarının qatılığının sabitliyini təmin etdiyinə görə üstünlüyə malikdir. Doymuş KCl məhlulunun mənfi cəhəti odur ki,  $\text{Cl}^-$  ionlarının qatılığı temperaturdan asılıdır. Kalomel elektrodundan, xüsusən də, doymuş KCl məhlulundan istifadə həmçinin ona görə əlverişlidir ki, elektrokimyəvi sistemlərdə doymuş kalium xlorid məhlulu - verilmiş məhlul sərhəddində yaranan diffuziya potensialının qiyməti çox kiçik olur. Bir çox hallarda, əgər yüksək dəqiqlik tələb olunmursa, onu nəzərə almamaq olar.

*Xlor-gümüş elektrodu.* Sxemi, elektrod reaksiyası və elektrod potensialının tənliyi aşağıdakı kimidir:



298 K temperaturda elektrod potensialı

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{AgCl, Ag}}(V) = 0,2224 - 0,0258 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

\* *Məsələ.* Aşağıda verilmiş elektrodların 298 K-də potensiallarının qiymətlərini hesablayın

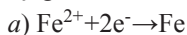
- a)  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$  ( $a_{\text{Fe}^{2+}}=0,01$ );    b)  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  ( $a_{\text{Ag}^+}=6,3 \cdot 10^{-3}$ );  
 c)  $\text{Cl}^-|\text{AgCl, Ag}$  ( $a_{\text{Cl}^-}=0,1$ );    d)  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+|\text{Pt}$  ( $a_{\text{Cu}^{2+}}=1$ ;  $a_{\text{Cu}^+}=0,1$ ).

Standart elektrod potensiallarının qiymətini məlumat kitabından götürün.

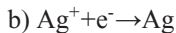
*Həlli:* a, b birinci növ, c ikinci növ, d isə oksidləşmə – reduksiya elektrodlarıdır. Onların standart potensiallarının qiyməti aşağıdakı kimidir:

- a)  $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V}$ ;    b)  $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V}$ ;  
 c)  $\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 = 0,222 \text{ V}$ ;    d)  $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}}^0 = 0,153 \text{ V}$ .

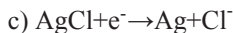
Bu elektrodlarda aşağıdakı reaksiyalar baş verir və reaksiya iştirakçılarının verilmiş aktivliklərində bu elektrodların potensialları aşağıdakı kimi olar:



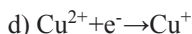
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,440 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,01 = -0,440 + \frac{0,0257}{2} \ln 0,01 = -0,499 \text{ V}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,0257 \ln 6,3 \cdot 10^{-3} = 0,699 \text{ V}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = 0,222 + 0,0257 \ln 0,1 = 0,163 \text{ V}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = 0,153 + 0,0257 \ln \frac{1}{0,1} = 0,212 \text{ V}$$

\*Məsələ.  $KJ(a_{J^-}=1) | AgJ, Ag$  yarımelementinin standart elektrod potensialını hesablayın.  $AgJ$ -in həllolma hasili  $8,1 \cdot 10^{-17}$ ,  $Ag^+ | Ag$  elektrodunun standart potensialı  $0,799$  V-dur.

Həlli: Verilmiş elektroda I növ elektrod kimi baxaq. Onda onun potensialı

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

həllolma hasili  $HH_{AgJ} = a_{Ag^+} \cdot a_{J^-}$  olduğundan

$$a_{Ag^+} = \frac{HH_{AgJ}}{a_{J^-}} = 8,1 \cdot 10^{-17} \text{ alarıq.}$$

Onda

$$\varepsilon_{J^-|AgJ,Ag}^0 = \varepsilon_{Ag^+|Ag} = 0,799 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \ln 8,1 \cdot 10^{-17} = 0,799 + 0,0257 \cdot (-37,0591) = -0,1534 \text{ V}$$

Bu məsələnin həllindən II növ elektrodun standart potensialını ( $\varepsilon_2^0$ ) I növ elektrodun standart potensialı ( $\varepsilon_1^0$ ) və çətin həll olan maddənin həllolma hasili (HH) ilə ifadə etmək üçün tənlik alınır:

$$\varepsilon_2^0 = \varepsilon_1^0 + \frac{0,0257}{z} \ln HH$$

Burada  $z$ - I növ elektrodun elektrod reaksiyasının elementar aktında iştirak edən elektronların sayıdır.

### 15.3. Qaz elektrodları

Qaz elektrodlarına bəzi müəlliflər birinci növ, bəziləri isə oksidləşmə-reduksiya elektrodları kimi baxırlar. Ancaq qaz elektrodları kifayət qədər özünəməxsus xüsusiyyətlərə malik olduqlarından onlara ayrı baxmaq daha məsləhətdir. Əvvəlcə, ümumi halda qaz elektrodlarının özünəməxsus xüsusiyyətlərinə baxaq.

Qaz elektrodu eyni zamanda həm verilmiş qazla, həm də həmin qazın ionları olan məhlulla təmasda olan inert metal naqıldən ibarətdir. Qaz elektrodlarının quraşdırılması və qaz-qaz ionları məhlulu sisteminin potensialının ölçülməsi, digər elektrodlarda olduğu kimi, *elektron keçiriciliyinə malik naqıl (metal) olmadan*

*mümkün deyil.* Bundan başqa metal qazla məhluldakı qaz ionları arasında elektronkeçiriciliyini təmin etməklə yanaşı, yavaş sürətlə qərarlaşan elektrod tarazlığını sürətləndirməlidir, yəni elektrod reaksiyasının katalizatoru olmalıdır. Beləliklə, qaz elektrodunda istənilən metalı deyil, yalnız  $qaz \leftrightarrow məhlulda\ qazın\ ionu$  reaksiyası üçün yüksək katalitik aktivliyə malik metalı istifadə etmək olar. Qaz elektrodunda metalın potensialı məhluldakı digər ionların aktivliklərindən asılı olmamalıdır. Qazın ion halına dönən keçməsinin baş verməsi üçün metal böyük səthə malik olmalıdır. Bütün bu şərtləri platin daha yaxşı ödəyir, ona görə də qaz elektrodlarını quraşdırarkən, adətən, platindən istifadə edirlər. Böyüdülmüş səth almaq üçün platini elektrolitik yolla platin qarası ilə örtərək *platinləşdirilmiş platin* alırlar. Qaz elektrodları platinin səthinin halının dəyişməsinə, xüsusilə, onun katalitik zəhərlənməsinə çox həssasdır. Buna görə qaz elektrodlarında həqiqi tarazlıq potensiallarının təkrarlanan qiymətlərinin alınması üçün, həyata keçirilməsi bəzən mümkün olmayan, müxtəlif tədbirlər görmək lazımdır.

Qaz elektrodlarından daha geniş yayılmışları hidrogen, oksigen və xlor elektrodlarıdır.

***Hidrogen elektrodu.*** Hidrogen ionları olan məhlula salınmış platindən ibarətdir ki, onun səthindən qaz halında hidrogen axıdılır. Hidrogen platin katalizatorunu zəhərləyən kükürd, arsen, fosfor birləşmələrindən, həmçinin oksigendən ciddi təmizlənməlidir. Elektrodun sxemi  $H^+ | H_2, Pt$ ; elektrod reaksiyasının tənliyi isə  $2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2$  kimidir.

Əslində hidrogen ionu platinin səthində adsorbsiya olunmuş atomar hidrogenlə, sonuncu da molekulyar hidrogenlə tarazlıqda olur. Ancaq, yekun elektrod potensialının müəyyənlişməsində, termodinamik baxımdan, atomar hidrogeni nəzərə almamaq olar.

Ona görə də qaz elektrodlarında elektrod tarazlığının yazılışı zamanı, adətən, aralıq adsorbsiya halını göstərmirlər.

Elektrodun potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir

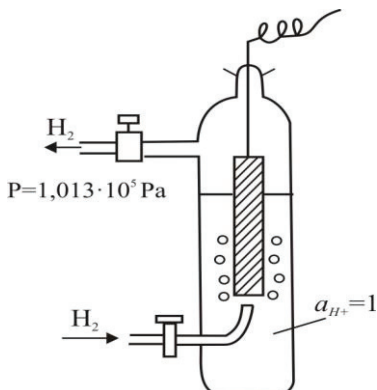
$$\varepsilon_{H^+|H_2,Pt} = \varepsilon_{H^+|H_2,Pt}^0 + b^0 \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (15.15)$$

Hidrogen şkalasında hidrogen elektrodunun standart potensialı ( $a_{H^+} = 1$ ,  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ) sıfır qəbul olunduğundan

$$\varepsilon_{H^+|H_2,Pt} = b^0 \ln a_{H^+} - \frac{b^0}{2} \ln P_{H_2} \quad (15.16)$$

olur. Bu tənlikdən görünür ki, 298 K temperaturda hidrogen ionlarının aktivliyi bir tərtib artdıqda hidrogen elektrodunun potensialı  $2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0591V$  artır, hidrogenin təzyiqi bir tərtib artdıqda isə  $2,303 \cdot \frac{RT}{2F} = 0,0295V$  azalır.

Qeyd edək ki, ilkin olaraq Nernst elektrolit məhlulu  $0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $c_{H^+} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  qəbul edilir) və  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$  olan hidrogen elektrodunun potensialını sıfır qəbul etmişdir. Köhnə dərslik və cədvəllərdə elektrod potensialları bu şkalada göstərilir. Hal-hazırda qeyri-müəyyənliyin olmaması üçün bu potensiallar **normal potensiallar**, sonradan  $a_{H^+} = 1$  məhlulları üçün müəyyənləşdirilən potensiallar isə **standart elektrod potensialları** adlanır. Standart hidrogen elektrodunun təsviri şəkildə verilmişdir.



Şəkil 15.1. Standart hidrogen elektrodu

Hidrogen elektrodu məhlulun pH-nı ölçmək üçün yararlıdır. Əgər  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$  təzyiqdə doydurulmuş hidrogen elektrodunu müqayisə elektrodu ilə birləşdirsək, alınan elektrokimyəvi element üçün

$$E = \varepsilon_{H^+|H_2, Pt} - \varepsilon_{müq.} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varepsilon_{müq.} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} - \varepsilon_{müq.} \quad (15.17)$$

Bu tənlikdən məhlulun pH-ı üçün aşağıdakı ifadəni alarıq

$$pH = - \frac{(E + \varepsilon_{müq.})F}{2,303RT} \quad (15.18)$$

**Oksigen elektrodu.** Sxemi və elektrod reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimidir



Elektrod reaksiyasının tənliyinə uyğun olaraq dönmən oksigen qaz elektrodunun potensialı üçün

$$\varepsilon_{OH^-|O_2, Pt} = \varepsilon_{OH^-|O_2, Pt}^0 + \frac{b^0}{4} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (15.20)$$

ifadəsini yazmaq olar. Burada  $\varepsilon^0$  kəmiyyətinə suyun aktivliyi də daxildir.

298K temperaturda  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  olduqda

$$\varepsilon_{OH^-|O_2,Pt}(V) = 0,401 - 0,0258 \ln a_{OH^-} \quad (15.20')$$

ifadəsini yazmaq olar. Burada oksigen elektrodu üçün standart potensialın qiyməti termokimyəvi məlumatlar əsasında hesablanmışdır. Həqiqi dönmən oksigen elektrodunu praktika yaratmaq mümkün olmur. Bu, yəqin ki, platinin oksigenə nəzərən tam inert olmaması ilə əlaqədardır ki, platinin səthində (15.19) reaksiyası ilə yanaşı platinin oksigenlə oksidləşməsi də baş verir. Ona görə də əsas elektrod reaksiyasına ikinci növ metaloksid elektroduna uyğun reaksiya əlavə olunur. Nəticədə oksigen elektrodu dönmən olmur və onun potensialı nəzəri tənliklərə uyğun gəlmir.

Oksigen elektrodunun potensialı üçün ifadədə suyun ion hasilini nəzərə alsaq oksigen elektrodunun potensialına əsasən pH-ın qiymətini hesablamaq üçün ifadə ala bilərik.

**Xlor elektrodu.** Bu elektrodun sxemi, elektrod reaksiyasının və tarazlıq potensialının ifadələri aşağıdakı tənliklərlə müəyyənləşir:

$$\begin{aligned} & Cl^- | Cl_2, Pt, \quad Cl_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2Cl^- \\ \varepsilon_{Cl^-|Cl_2,Pt} &= \varepsilon_{Cl^-|Cl_2,Pt}^0 + \frac{b^0}{2} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \end{aligned} \quad (15.21)$$

Xlor elektrodu özünü dönmən elektrod kimi aparır və onda tarazlıq kifayət qədər tez yaranır. Ancaq xlor elektrodunun standart potensialının yüksək müsbət qiymətə malik olması (298 K temperaturda +1.358 V) xlorla qarşılıqlı təsirdə olmayan elektrod materialının seçilməsini çətinləşdirir və elektrod materialı (məsələn, platin) xlor təsirindən korroziyaya uğrayır. Elektrodda digər əlavə reaksiya xlor və su arasında baş verir



Mühitin turşuluğunu artırmaqla axırncı reaksiyanı aradan qaldırmaq olar.

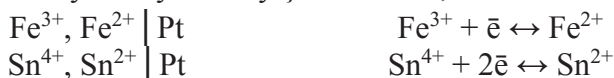


Qeyd edək ki, xlorid qarışıqlarının evtektik ərintilərində platin əvəzinə qrafit əsaslı müqayisə xlor elektrodlarından geniş istifadə olunur. Son zamanlar yanacaq elementlərinin yaradılması ilə əlaqədar işlər intensivləşdiyindən qaz elektrodlarının öyrənilməsinə maraq daha da artmışdır.

#### 15.4. Oksidləşmə-reduksiya elektrodları

Baxmayaraq ki, bütün elektrod sistemlərində elektrod reaksiyasında iştirak edən maddələrin oksidləşmə-reduksiya halı dəyişir, **oksidləşmə-reduksiya (redoks) elektrodları** elə elektrodlara deyilir ki, onlarda elektrod metalı inertdir (platin və ya qızıl) və elektrod reaksiyasında iştirak edən bütün maddələr məhlulda yerləşir, elektrod reaksiyasında metal və ya qaz iştirak etmir. Redoks elektrodlarda metal elektrod reaksiyasında iştirak edən maddələrlə elektron mübadiləsində olub redoks tarazlığına uyğun potensiala malik olur. Redoks elektrodlarında metal qaz elektrodlarında olduğu kimi, müəyyən tələblərə cavab verməlidir.

Adətən, sadə və mürəkkəb redoks elektrodları fərqləndirilir. **Sadə redoks elektrodlarında** elektrod reaksiyasında ionun tərkibi dəyişmədən yalnız yükü dəyişir. Məsələn,



Ferri-ferro- və stanni-stanno elektrodlarında tarazlıq elektrod potensialları elektrod reaksiyalarının tənliklərinə uyğun olaraq aşağıdakı ifadələrlə müəyyənləşir:

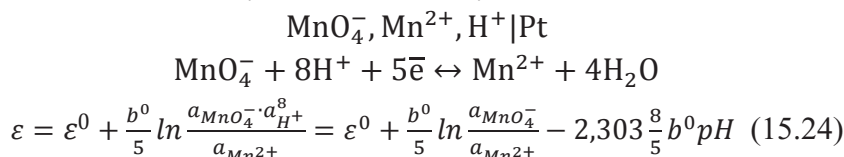
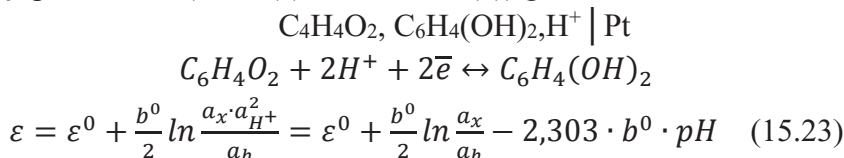
$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}} = \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}}^0 + b^0 \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ \mathcal{E}_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt}} = \mathcal{E}_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt}}^0 + \frac{b^0}{2} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \end{array} \right\} \quad (15.22)$$

Bu tənliklərdən görüldüyü kimi, redoks-sistemində elektrod potensialı ionların aktivliklərinin mütləq qiymətindən deyil,

onların nisbətindən asılıdır. Bu tənliklərdə standart potensial  $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$  və  $a_{Sn^{4+}} = a_{Sn^{2+}} = 1$  şərtləri ilə müəyyənləşir.

**Mürəkkəb redoks elektrodlarda** reaksiya hissəciyin (ion və ya molekulun) yükünün və tərkibinin dəyişməsi ilə baş verir. Bu reaksiyalarda adətən hidrogen ionları və su molekulları iştirak edir. Elektrod reaksiyasının gedişi zamanı suyun aktivliyinin dəyişməsi cüzi olduğundan (çox qatı məhlullardan başqa) elektrod potensialı üçün tənlikdə suyun aktivliyini göstərməmək olar.

Mürəkkəb redoks elektrodlara misal olaraq *xinon-hidroksinon* və *permanqanat-iki valentli manqan ionları* sistemlərini göstərmək olar. Bu elektrodların sxemlərini, elektrod reaksiyaları və potensiallarının tənliklərini, uyğun olaraq aşağıdakı kimi (xinon(*x*), hidroksinon(*h*)) göstərmək olar:



Yuxarıdakı tənliklərdən görünür ki, bu elektrodlar vasitəsilə mühitin pH-nı təyin etmək olar və manqan elektrodunun potensialı pH-dan daha kəskin asılıdır. Praktikada mühitin pH-nı təyin etmək üçün xinon-hidroksinon sistemindən daha geniş istifadə olunur. Sistemdə xinon və hidroksinonun ekvimolekulyar qarışığı götürülür (belə sistem *xinhidron elektrodu* adlanır). Qəbul etsək ki, qatılıqlar nisbəti aktivliklər nisbətinə bərabərdir  $\left(\frac{c_x}{c_h} =$

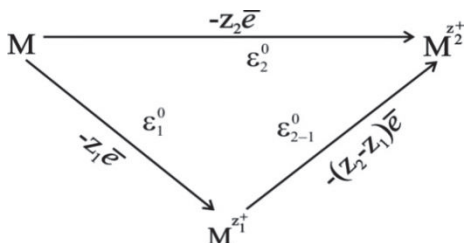
$\frac{a_x}{a_h} = 1$ ), onda (15.23) tənliyi sadələşir

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 2,303 \cdot b^0 \cdot pH \quad (15.25)$$

298K temperaturda  $\varepsilon(V) = 0,699 - 0,0591pH$

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi, bu halda xinhidron elektrodunun potensialı yalnız pH-ın funksiyası olur. Verilmiş mühitdə elektrodun potensialını ölçməklə mühitin pH-nı hesablamaq olar.

Sadə redoks-elektrodunun potensialını birinci növ elektrod-  
ların potensialları ilə ifadə etmək olar. Bunun üçün qəbul edək ki,  
metal "0" oksidləşmə dərəcəsiindən  $z_2^+$  oksidləşmə dərəcəsinə iki  
yolla keçir. Birinci halda  $z_2$  elektron itirərək  $M^{z_2^+}$  ionuna çevrilir.  
İkinci halda əvvəlcə  $z_1$  elektron itirərək  $M^{z_1^+}$  ionuna çevrilir.  
Sonradan bu ion  $(z_2 - z_1)$  elektron itirərək  $M^{z_2^+}$  ionuna çevrilir.  
Proseslər izotermik şəraitdə dönən baş verir və ionların məhlulda  
aktivlikləri vahidə bərabərdir.



Şəkil 15.2. Metal atomunun oksidləşmə sxemi

Uyğun elektrodların standart potensiallarını  $\varepsilon_2^0$ ,  $\varepsilon_1^0$  və  $\varepsilon_{2-1}^0$ ,  
elektrod reaksiyaları zamanı Gibbs enerjisinin dəyişməsini  $\Delta G_2^0$ ,  
 $\Delta G_1^0$  və  $\Delta G_{2-1}^0$  ilə işarə edək. Bildiyimiz kimi, elektrod  
potensialları Gibbs enerjisinin dəyişməsi ilə aşağıdakı kimi  
əlaqələndir:

$$-\Delta G_2^0 = z_2 F \varepsilon_2^0 ; \quad -\Delta G_1^0 = z_1 F \varepsilon_1^0 ;$$

$$-\Delta G_{2-1}^0 = (z_2 - z_1) F \varepsilon_{2-1}^0$$

Gibbs enerjisi additiv xassəyə malik olduğundan

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_{2-1}^0$$

Bu tənlikdə Gibbs enerjiləri üçün yuxarıdakı ifadələri nəzərə alsaq, alarıq

$$\varepsilon_{2-1}^0 = \frac{z_2 \varepsilon_2^0 - z_1 \varepsilon_1^0}{z_2 - z_1} \quad (15.26)$$

olur. Bu tənlik *Lüter qaydasını* ifadə edir və verilmiş elektrod-  
lardan ikisinin standart potensialı məlum olduqda üçüncü elek-  
trodu standart potensialını hesablamağa imkan verir. Lüter qay-  
dası praktikada standart elektrod potensiallarını ölçmək mümkün  
olmayan elektrodların standart potensiallarının hesablanmasında  
çox əhəmiyyətli olur.

Məs., sulu məhlulda dəmirin üç valentli dəmir ionuna nəzərən  
tarazlıq potensialını ölçmək mümkün deyil. Çünki, dəmir  $Fe^{3+}$   
ionları ilə təmasda olduqda oksidləşərək  $Fe^{2+}$  ionuna çevrilir.  
Lüter qaydasına görə isə  $Fe^{3+} | Fe$  elektrodunun potensialı çox  
asanlıqla hesablanır.  $\varepsilon_{Fe^{2+}|Fe}^0 = \varepsilon_1^0 = -0,440$  ;  $\varepsilon_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}^0 =$   
 $\varepsilon_{2-1}^0 = 0,771V$  ;  $z_1 = 2$  ;  $z_2 = 3$  ;  $\varepsilon_2^0 = \varepsilon_{Fe^{3+}|Fe}^0$  olduğunu  
(15.26) tənliyində nəzərə alsaq, alarıq

$$\varepsilon_{Fe^{3+}|Fe}^0 = \frac{2(-0,440) + 1 \cdot 0,771}{3} = -0,036V$$

\* Redoks elektrodlarında (həmçinin qaz elektrodlarında) elektrod  
potensialının elektrod metalının təbiətindən asılı olmaması ilk baxışda təəccüb  
doğurur. Çünki elektron elektrod metalı və elektrolit üçün ümumi olduğundan,  
ilk baxışdan belə görünür ki, elektronun metalda kimyəvi potensialı redoks  
sisteminin standart potensialına təsir etməlidir. Belə ki, metal və məhlul  
arasında daxili potensiallar fərqi elektronun metalda və məhlulda kimyəvi  
potensiallar fərqi ilə müəyyənləşir. Ancaq, e.h.q. iki eyni kimyəvi tərkibli metal  
kontaktlarında daxili potensiallar fərqi ilə müəyyənləşdiyindən, elektronun  
metalda kimyəvi potensialı elektrod potensialının yekun tənliyinə daxil olmur.  
Başqa sözlə, elektrod potensialı elektrod metalının təbiətindən asılı olmur.

\* Əgər oksidləşmə-reduksiya reaksiyasında tərkibi mürəkkəb olan üzvi maddələr, məs., zülallar iştirak edirsə, onda onunla kontaktda olan metal naqıl bu sistemə uyğun tarazlıq potensialını ala bilmir. Bu halda redoks-potensialını ölçmək üçün *potensial mediatorlarından* istifadə edirlər. Potensial mediatorları sadə redoks sistemləridir, məs.,  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ . Reaksiya mühitinə serium duzları (reaksiyada iştirak edən maddələrin miqdarından çox az) əlavə edildikdə



reaksiyası baş verir ( $Ox$  və  $Red$  mürəkkəb maddənin oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formalarıdır). Nəticədə  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  sistemi mürəkkəb redoks sistemi ilə tarazlığa gələrək, onun potensialını qəbul edir. Metal naqıl mediatorun tarazlıq potensialını (başqa sözlə, mürəkkəb redoks sisteminin potensialını) ölçə bilir. Mediatorla mürəkkəb redoks sistemi arasındakı reaksiya nəticəsində ilkin potensialın dəyişməsinə nəzərə almamaq olar. Çünki mediatorun qatılığı mürəkkəb redoks sistemi əmələ gətirən maddələrin qatılığından çox kiçik olduğundan mürəkkəb maddələrin qatılığı, həmçinin mürəkkəb redoks-sisteminin potensialı praktiki olaraq dəyişmir.

\* *Məsəl.* 0,1N HCl məhlulunda  $\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{3+}}} = 10^6$  olduqda  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+} | Pt$  elektrodunun oksidləşmə-reduksiya potensialı 0,378V-dur. Məhlulda  $FeCl_3$  və  $FeCl_2$  duzlarının orta aktivlik əmsallarının 0,08 və 0,33 olduğunu bilərək standart elektrod potensialını hesablayın ( $T=298K$ ).

*Həlli:* Verilmiş elektrod üçün

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \varepsilon^0 + b^0 \ln \frac{C_{Fe^{3+}} \cdot \gamma_{\pm FeCl_3}}{C_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{\pm FeCl_2}} \\ &= \varepsilon^0 + 0,0297 \ln \frac{0,08 \cdot 10^{-6}}{0,33} = 0,378V \end{aligned}$$

Buradan  $\varepsilon^0 = 0,771V$

\**Məsəl.* 298K temperaturda  $HCrO_4^-$  ionunun etil spirtini asetaldehidə oksidləşdirdiyi, lakin hidrixinonu xinə oksidləşdirə bilmədiyini pH oblastını müəyyən edin. Reaksiya mühitində bütün oksidləşmiş formaların qatılıqlarının uyğun reduksiya olunmuş formaların qatılıqlarına nisbəti vahidə bərabərdir.

*Həlli:* 1)  $HCrO_4^- + 7H^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{HCrO_4^-} \cdot a_{H^+}^7}{a_{Cr^{3+}}} = \varepsilon_1^0 + \frac{7}{3} \cdot 0,059 \lg a_{H^+} = \varepsilon_1^0 - 0,1377pH$$

2)  $CH_3CHO + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow C_2H_5OH$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{CH_3CHO} \cdot a_{H^+}^2}{a_{C_2H_5OH}} = \varepsilon_2^0 - 0,059pH$$

3)  $C_6H_4O_2(xinon) + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2(hidroxinon)$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_h} = \varepsilon_3^0 - 0,059 \cdot pH$$

Məsələnin şərtinə görə  $\varepsilon_3 > \varepsilon_1 > \varepsilon_2$ . Məlumat kitabından tapırıq:  $\varepsilon_1^0 = 1,300V$ ;  $\varepsilon_2^0 = 0,230V$ ;  $\varepsilon_3^0 = 0,699V$ . Onda  

$$0,699 - 0,059pH > 1,300 - 0,1377pH > 0,230 - 0,059pH$$

$$7,64 < pH < 13,60$$

*İzahat:* Aydınır ki, tarazlıqda olan (1-3) reaksiyalarında tarazlığın yerini sağa dəyişməsi reduksiya, yerini sola dəyişməsi oksidləşmə prosesinə uyğundur. İki elektrodan təşkil olunmuş dövrədə proses o vaxta qədər baş verir ki, elektrodların potensialları bərabərləşsin. Bu halda dövrənin e.h.q.-si  $E = \varepsilon_{sağ} - \varepsilon_{sol} = 0$  olur və proses dayanır. Elektrokimyəvi dövrədə prosesin baş verməsi üçün  $E > 0$ , uyğun olaraq  $\varepsilon_{sağ} > \varepsilon_{sol}$  olmalıdır. Dövrə işlədikdə sağ elektrodada reduksiya, sol elektrodada oksidləşmə prosesi baş verir. Ona görə də belə nəticə alırıq: **iki elektrodan təşkil olunmuş dövrədə daha elektromüsbət elektrodada reduksiya, digər elektrodada oksidləşmə reaksiyası baş verir.** Yəni,  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$  olduqda  $HCrO_4^-$  ionu etil spirtini asetaldehidə oksidləşdirir.  $\varepsilon_1 < \varepsilon_3$  olduqda  $HCrO_4^-$  ionu hidroxinonu xinə oksidləşdirir.

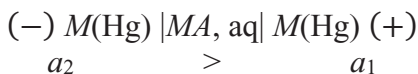
## 15.5. Qatılıq dövrləri, diffuziya potensialı

Elektrokimyəvi dövrlər, adətən, iki əlamətə görə təsnif olunurlar: 1) dövrədə elektrik enerjisinin mənbəyinə görə (fiziki, qatılıq və kimyəvi dövrlər); 2) dövrədə iki müxtəlif məhlul sərhəddinin olub və ya olmamasına görə (uyğun olaraq köçürülmə olan və köçürülmə olmayan dövrlər).

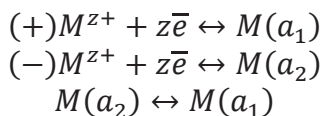
**Qatılıq dövrləri** elə dövrlərə deyilir ki, onlarda hər iki elektrod kimyəvi təbiətə eyni olub, bir-birindən elektrokimyəvi reaksiyada iştirak edən bir və ya bir neçə komponentin aktivliyinə görə fərqlənir. Bu elektrokimyəvi elementlərdə elektrik enerjisi dövrədə maddələrin qatılıqlarının bərabərləşməsi hesabına yaranır. Köçürülmə olmayan və köçürülmə olan qatılıq dövrləri mümkündür.

**Köçürülmə olmayan qatılıq dövrləri**, adətən, bir elektrolit məhlulundan ibarət olur. Bu dövrlərdə elektrodların kimyəvi təbiətləri eyni olub, qatılıqları fərqlənir. Tipik misal olaraq, amal-

qama dövrəsini göstərmək olar. Amalqama dövrəsində elektrodlar eyni bir metalın müxtəlif aktivlikli amalqamalarıdır və bu elektrodlar həmin metalın ionları olan məhlula salınmışdır.



Elektrod reaksiyalarının və elektrokimyəvi elementdə baş verən yekun reaksiyanın tənlikləri aşağıdakı kimidir (bildiyimiz kimi, elektrod reaksiyalarının tənlikləri yazıldıqda sol tərəfdə oksidləşmiş forma, sağ tərəfdə reduksiya olunmuş forma yazılır. Elektrokimyəvi elementdə baş verən reaksiyanın tənliyini müəyyən etmək üçün sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənlik çıxılır):

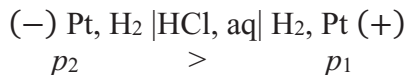


Göründüyü kimi, reaksiyanın yekun tənliyi metalın aktivliyi böyük olan amalqamadan aktivliyi kiçik olan amalqamaya keçmə-sindən ibarətdir. Dövrənin e.h.q.-si aşağıdakı tənliklə müəy-yənləşir:

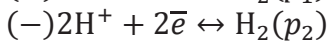
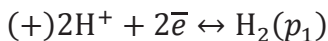
$$E = \varepsilon_{sağ} - \varepsilon_{sol} = \varepsilon^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_1} - \left( \varepsilon^0 + \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_2} \right) = \frac{b^0}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (15.27)$$

Bu ifadədən görünür ki, dövrənin e.h.q.-si amalqamaların aktivlikləri nisbətindən asılıdır. Amalqamaların aktivlikləri bərabərləşdikdə dövrənin e.h.q.-si sifıra bərabər olur.

Köçürülmə olmayan qatılıq dövrləri qaz elektrodlarından da təşkil oluna bilər. Bu elektrodlarda qazların təzyiqləri müxtəlif olur və onlar qazın ionları olan eyni bir məhlula salınmışdır. Məsələn, hidrogen elektrodlarından təşkil olunmuş aşağıdakı dövrəni göstərmək olar:



Elektrod reaksiyalarının tənlikləri:



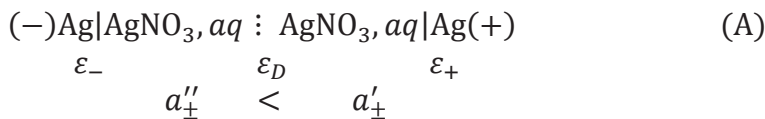
Yekun reaksiyanın tənliyi:  $\text{H}_2(p_2) \leftrightarrow \text{H}_2(p_1)$  olur.

Köçürülmə olmayan qaz qatılıq dövrəsində e.h.q. elektrodlarda qazın təzyiqinin bərabərləşməsi hesabına yaranır. Dövrə işlədikdə hidrogen təzyiqi böyük olan elektroddan təzyiqi kiçik olan elektroda keçir. Bu proses elektrodlarda hidrogenin təzyiqi bərabərləşənə qədər davam edir. Dövrənin e.h.q.-si:

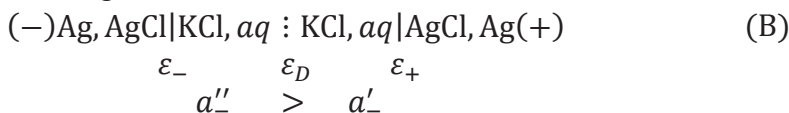
$$E = \varepsilon_{\text{sağ}} - \varepsilon_{\text{sol}} = \varepsilon^0 + \frac{b^0}{2} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_1} - \left( \varepsilon^0 + \frac{b^0}{2} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_2} \right) = \frac{b^0}{2} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (15.28)$$

**Köçürülmə olan qatılıq dövrləri** (elementləri) eyni elektrodlardan və eyni elektrolitin qatılıqlarına görə fərqlənən iki məhlulundan ibarət olur ki, məhlullar arasında birbaşa təmas sərhəddi olur. Adətən, məhlulların qarışmasını zəiflətmək üçün məhlullar arasında məsaməli diafraqma yerləşdirilir.

Elektrodların elektrolitin hansı ionuna görə dönən olmasına görə köçürülmə olan qatılıq dövrləri kationa, məs.,



və aniona görə dönən, məs.,



olur.



Elektrolitin iki müxtəlif qatılıqlı məhlulu sərhədində ionların keçməsi baş verdiyindən bu sərhəddə *diffuziya potensialı* adlanan  $\varepsilon_D$  potensialı yaranır.

İki məhlul sərhədində diffuziya potensialının yaranması qatılığı çox olan məhluldan qatılığı az olan məhlula diffuziya zamanı kationlar və anionların hərəkiliklərinin müxtəlifliyinin nəticəsidir. Beləliklə, *diffuziya potensialı* ayrılma sərhədində ionların köçürülməsi nəticəsində yaranan qeyri-tarazlıq potensialıdır.

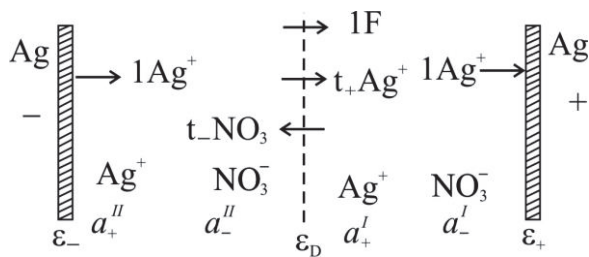
(A) dövrəsində iki məhlul sərhədində diffuziya potensialının yaranmasına baxaq. Bu dövrdə sağ elektrod daha qatıdır, ona görə də  $\text{AgNO}_3$  iki məhlul sərhədində sağdan sola diffuziya edir.  $\text{NO}_3^-$  anionunun yürüklüyü (hərəkiliyi)  $\text{Ag}^+$  kationunun yürüklüyündən böyük olduğundan anionlar məhlullararası sərhədi daha asan keçəcək. Nəticədə iki məhlul sərhədinin sol tərəfində mənfi, sağ tərəfində müsbət yüklərin artıqlığı, yəni ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır. Bu ikiqat elektrik təbəqəsinə uyğun potensiallar fərqi diffuziya potensialıdır.

İki məhlul sərhədindən məhlulun həcminə uzaqlaşdıqca istilik hərəkəti nəticəsində ionların qatılıqları bərabərləşdiyindən diffuziya potensialı tədricən azalır və sərhəddən müəyyən məsafədə sıfıra bərabər olur.

Diffuziya potensialı eyni qatılıqlı, ancaq müxtəlif tərkibli məhlulların təmas sərhədində də yaranır. Məs., eyni qatılıqlı  $\text{AgNO}_3$  və  $\text{HNO}_3$  məhlullarının sərhədində  $\text{Ag}^+$  və  $\text{H}^+$  ionları daşınacaq.  $\text{H}^+$  ionunun yürüklüyü  $\text{Ag}^+$  ionunun yürüklüyündən böyük olduğundan  $\text{AgNO}_3$  məhluluna daşınan  $\text{H}^+$  ionlarının miqdarı,  $\text{HNO}_3$  məhluluna daşınan  $\text{Ag}^+$  ionlarının miqdarından çox olacaqdır. Ona görə də  $\text{HNO}_3$  məhlulunun sərhəd təbəqəsində  $\text{NO}_3^-$  ionlarının artıqlığı yaranır. Nəticədə sərhəd təbəqəsi  $\text{AgNO}_3$

məhlulu tərəfdən müsbət,  $\text{HNO}_3$  məhlulu tərəfdən mənfi yüklənir və diffuziya potensialı yaranır.

Kationa görə dönmən (A) qatılıq dövrəsində baş verən prosesləri araşdıraraq. Elektrokimyəvi dövrənin, o cümlədən qatılıq elementinin elektrik hərəkət qüvvəsi elementdə elektrokimyəvi reaksiya nəticəsində bir Faradey elektrik yükü alındıqda Gibbs enerjisinin dəyişməsilə müəyyənləşir. Dövrədə bir Faradey elektrik yükü alındıqda sağ və sol yarımelementlərin material balansına baxaq (şəkil 15.3).



Şəkil 15.3. Köçürülmə olan qatılıq dövrəsində EHQ-ni termodinamik hesablamaya üçün sxem

Dövrədə  $1F$  elektrik yükü alındıqda mənfi elektrodda 1 mol  $\text{Ag}$  həll olur (sol məhlula 1 mol  $\text{Ag}^+$  ionu keçir); iki məhlul arasındakı sərhəddə sol yarımelementdən sağa  $t_+$  mol  $\text{Ag}^+$  ionu, sağ yarımelementdən sola  $t_-$  mol  $\text{NO}_3^-$  ionu keçir; müsbət elektrodda 1 mol  $\text{Ag}^+$  yüksüzləşir (sağ məhlulda  $\text{Ag}^+$  ionlarının miqdarı 1 mol azalır). Buna görə də sol və sağ yarımelementlərin material balansını aşağıdakı kimi olur:

Sol yarımelementdə:

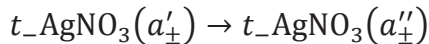


Sağ yarımelementdə:

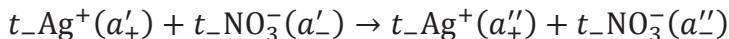


Göründüyü kimi,  $\text{AgNO}_3$ -ün miqdarı sağ yarımelementdə  $t_-$

mol azalır, sol yarımementdə  $t_-$  mol artır. Başqa sözlə, dövrdə  $1F$  elektrik yükü alındıqda  $t_-$  mol  $\text{AgNO}_3$  sağ yarımementdən sola keçir:



və ya ion formada



$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i$  və  $\Delta G = -zFE$  tənliklərində sonuncu tənliyi nəzərə alaq. Onda

$$\Delta G = -t_- \mu'_+ - t_- \mu'_- + t_- \mu''_+ + t_- \mu''_- = -FE \quad (15.29)$$

alınır. Burada  $\mu'_+$  və  $\mu''_+$  -  $\text{Ag}^+$  ionlarının sağ və sol yarımementlərdə kimyəvi potensialı;  $\mu'_-$  və  $\mu''_-$  -  $\text{NO}_3^-$  anionlarının sağ və sol yarımementlərdə kimyəvi potensialıdır.

(15.29) tənliyindən

$$FE = t_- (\mu'_+ - \mu''_+) + t_- (\mu'_- - \mu''_-) \quad (15.30)$$

alınır. Bu tənlikdə  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  olduğunu nəzərə alsaq

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+ a'_-}{a''_+ a''_-} \quad (15.31)$$

$\text{AgNO}_3$  üçün  $a_+ a_- = a_\pm^2$  olduğunu nəzərə alsaq

$$E = 2t_- b^0 \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \quad (15.32)$$

alınır. Burada  $a'_\pm$  və  $a''_\pm$  - sağ və sol yarımementlərdə elektrolitin orta aktivliyidir.

(15.32) tənliyi birinci növ elektrodlardan və bir-bir valentli elektrolit məhlullarından təşkil olunmuş köçürülmə olan qatılıq elementinin elektrik hərəkət qüvvəsi üçün ifadədir.

Köçürülmə olan (A) tipli qatılıq dövrlərində EHQ üç potensial sıçrayışından ibarətdir:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \varepsilon_D \quad (15.33)$$

burada,  $\varepsilon_D$  - diffuziya potensialıdır.  $\varepsilon_+$  və  $\varepsilon_-$  elektrod potensialları

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b^0 \ln a'_+ \quad \text{və} \quad \varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b^0 \ln a''_+$$

ifadələri ilə müəyyənləşir. Burada  $a'_+$  və  $a''_+$  - sağ və sol  $\text{AgNO}_3$  məhlullarında  $\text{Ag}^+$  ionlarının aktivlikləridir.

Qəbul etsək ki,  $a_+ \approx a_{\pm}$ , alarıq

$$E' = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = b^0 \ln \frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} \quad (15.34)$$

$a'_{\pm}$  və  $a''_{\pm}$  - məhlullarda  $\text{AgNO}_3$ -ün orta aktivliyidir.

(15.33) tənliyində (15.32) və (15.34) tənliklərini nəzərə almaqla diffuziya potensialı üçün ifadə alarıq

$$\varepsilon_D = E - E' = (2t_- - 1)b^0 \ln \frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} \quad (15.35)$$

Burada

$$2t_- - 1 = 1 - 2t_+ = t_- - t_+ = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \quad (15.36)$$

( $\lambda_-$  və  $\lambda_+$  -  $\text{NO}_3^-$  və  $\text{Ag}^+$  ionlarının elektrik keçiriciliyidir).

(15.35) tənliyindən görünür ki,  $t_- > t_+$  olduqda  $\varepsilon_D > 0$  və  $E > E'$ , yəni diffuziya potensialı köçürülmə olan qatılıq elementinin (birinci növ elektrodu) e.h.q.-ni artırır. Əksinə, əgər  $t_- < t_+$  olarsa,  $\varepsilon_D < 0$  və  $E < E'$ , yəni diffuziya potensialı e.h.q.-ni azaldır.  $t_- = t_+ = 0,5$  olduqda diffuziya potensialı sıfıra bərabər olur.

İkinci növ elektrodlardan və bir-bir valentli elektrolit məhlullarından təşkil olunmuş köçürülmə olan (B) tipli qatılıq elementlərində e.h.q. və diffuziya potensialı üçün ifadələr aşağıdakı kimi olur

$$E = 2t_+ b^0 \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} \quad (15.36)$$

$$\varepsilon_D = (2t_+ - 1)b^0 \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} \quad (15.37)$$

Burada,

$$2t_+ - 1 = 1 - 2t_- = t_+ - t_- = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

(B) dövrəsində mənfi elektrodlu sol yarimelementdə elektrolitin qatılığı sağ yarimelementdəkindən çoxdur ( $a''_{\pm} > a'_{\pm}$ ). Buna görə elektrolit məhlullararası sərhəddə soldan sağa diffuziya edir. Əgər  $t_+ > t_-$  olarsa, diffuziya potensialı dövrənin EQ-ni artırır, əgər  $t_+ < t_-$  olarsa, azaldır. Əgər elektroliti əmələ gətirən ionların elektrik keçiricilikləri bir-birindən az fərqlənərsə, onda diffuziya potensialı kiçik olur. Məs., (A) tipli dövrdə  $a'_{\pm}/a''_{\pm} = 100$  olduqda, (15.35) tənliyinə görə  $\varepsilon_D = 8 \text{ mV}$  olur.

Elektrolitlərin turşu və ya qələvi olduğu qatılıq dövrlərində diffuziya potensialları kifayət qədər böyük olur, çünki  $H^+$  və  $OH^-$  ionlarının elektrik keçiricilikləri digər ionların elektrik keçiriciliklərindən xeyli böyükdür.

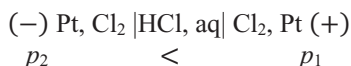
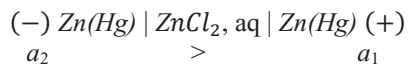
Diffuziya potensialını kifayət qədər dəqiqliklə hesablamaq əksər hallarda mümkün olmur. Ona görə də e.h.q.-nin ölçülmüş qiyməti bir qədər qeyri-müəyyən toplanana malik olur. Diffuziya potensialını tam aradan qaldırmaq mümkün olmadıqda onu mümkün qədər azaltmağa çalışırlar. Bunun üçün ən sadə üsul iki məhlul sərhəddində qatı KCl və ya  $NH_4NO_3$  məhlulları doldurulmuş duz körpüləri yerləşdirməkdir. KCl və ya  $NH_4NO_3$ -ün yüksək qatılığı ona səbəb olur ki, duz körpüsü və məhlul arasındakı sərhəddə diffuziya potensialı  $K^+$  və  $Cl^-$  və ya  $NH_4^+$  və  $NO_3^-$  ionlarının diffuziyası ilə müəyyənləşir. Diffuziya potensialının azalmasına səbəb göstərilən duzların ionlarının köçürülmə ədədləri və elektrik keçiriciliklərinin yaxın olmasıdır:  $\lambda(K^+) = 73,52$  və  $\lambda(Cl^-) = 76,34$  ;  $\lambda(NH_4^+) = 73,5$  və  $\lambda(NO_3^-) = 71,44 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Duz körpülərindən istifadə etdikdə duz körpüsü – məhlul sərhədlərində diffuziya potensiallarının qiymətləri həm kiçik olur,

həm də bir-birinin əksinə yönəlir. Nəticədə onların cəmi olan yekun diffuziya potensialı nəzərə alınmayacaq qədər kiçik olur. Məsələn, 0,1 və 0,01M HCl məhlulları arasında sərhəddə diffuziya potensialı təqribən 40 mV-dur. Əgər onları qatı KCl məhlulu ilə doldurulmuş (bu halda  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  məqsədəuyğun deyil) duz körpüsü ilə birləşdirsək, onda diffuziya potensialı duru məhlul tərəfdə 3 mV-a, qatı məhlul tərəfdə 5 mV-a qədər azalar. Yekun diffuziya potensialı təqribən 2 mV olur ki, adi potensiometrik ölçmələrdə onun qiymətini nəzərə almamaq olar.

\* Fiziki dövrlərdə elektrik enerjisinin mənbəyi kimyəvi tərkibləri eyni olan iki elektrodun fiziki hallarının fərqli olmasıdır. Bu elektrodların hər ikisi eyni bir məhlula salınmışdır və dövrə iş görəkən az davamlı fiziki halda olan elektrod daha davamlı fiziki hala keçir. Fiziki dövrlərdə məhlul – məhlul sərhədi olmadığına görə onlar *köçürülmə olmayan dövrlərdir*. Fiziki dövrlərin əsasən iki növü fərqləndirilir: allotropik və qravitasiya dövrləri.

\*Qatılıq dövrlərində hansı yarımelementdə (elektrodda) komponentin aktivliyinin böyük olması aşağıdakı kimi müəyyən edilir. Elektrokimyəvi elementin sxeminin düzgün yazılışında sağda (+), solda (–) elektrod göstərilir (bu, dövrənin e.h.q.-nin müsbət olmasına ekvivalentdir). Deməli, dövrə daxilində müsbət yüklər soldan sağa hərəkət etməlidir. Bildiyimiz kimi, komponent özbaşına kimyəvi aktivliyi (potensialı) böyük olan yerdən kiçik olan yerə keçir. Ona görə də potensial təyinedici ionun yükünə baxmaq lazımdır. Bu zaman köçürülmə olmayan və köçürülmə olan dövrlərə ayrılıqda baxmaq məsləhətdir. Köçürülmə olmayan dövrlərdə əgər potensial təyinedici ion müsbət yüklüdirsə, deməli, sol elektrodda aktivlik böyükdür. Əgər potensial təyinedici ion mənfi yüklüdirsə, deməli, sağ elektrodda aktivlik böyükdür. Məs.,



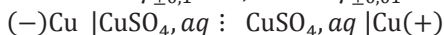
Köçürülmə olan kationa görə dönən (A) dövrəsinə baxaq. Sol elektrodun yükünün (–) olması üçün gümüş atomları elektronlarını elektrodda qoyub kation formasında sol məhlula keçməlidirlər. Sağ elektrodun (+) olması üçün gümüş kationları sağ məhluldan sağ elektroda keçib elektronları qəbul edərək

atomar gümüşə çevrilməlidir. Başqa sözlə, dövrə işlədikdə sağ məhlulda gümüş kationlarının miqdarı azalır, sol məhlulda isə artır. Deməli, sağ məhlulda elektrolitin aktivliyi soldakından böyükdür.

Köçürülmə olan aniona görə dönən (B) dövrəsinə baxaq. Sol elektrodun yükünün (-) olması üçün xlorid anionları sol məhluldan sol elektroda keçməlidirlər (xlorid anionları gümüş atomları ilə gümüş-xlorid əmələ gətirir və elektron sərbəstləşir). Sağ elektrodun (+) olması üçün gümüş-xlorid elektroddan elektron alır, əmələ gələn gümüş elektrodda qalır, xlorid anionu isə sağ məhlula keçir. Başqa sözlə, dövrə işlədikdə xlorid anionlarının miqdarı sol məhlulda azalır, sağ məhlulda isə artır. Deməli, sol məhlulda elektrolitin aktivliyi sağdakından böyükdür.

Izahatı aşağıdakı kimi ümumiləşdirə bilərik: köçürülmə olan dövrlərdə əgər potensial təyinedici ion müsbət yüklüdürsə, deməli, sağ yarımelementdə aktivlik böyükdür; əgər potensial təyinedici ion mənfi yüklüdürsə, deməli, sol yarımelementdə aktivlik böyükdür.

\* *Məsəl.*  $Cu^{2+}$  ionunun köçürülmə ədədinin 0,38, elektrolitlərin orta aktivlik əmsallarının  $\gamma_{\pm 0,1} = 0,154$  və  $\gamma_{\pm 0,01} = 0,43$  olduğunu bilərək,



$$m_{\mp} = 0,01 \quad m_{\mp} = 0,1$$

dövrəsinin e.h.q.-ni hesablayın.

*Həlli:* Verilmiş qatılıq dövrəsi kationa görə dönən olub simmetrik elektrolit məhlullarından təşkil olunduğundan e.h.q.-ni hesablamaq üçün (15.32) tənliyini aşağıdakı kimi tətbiq etmək olar.

$$E = 2t_- \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\mp}^-}{a_{\mp}^+} = t_- b^0 \ln \frac{a_{\mp}^-}{a_{\mp}^+} = (1 - 0,38) \cdot 0,0258 \ln \frac{0,154 \cdot 0,1}{0,438 \cdot 0,01} = 0,020V$$

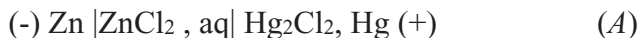
## 15.6. Kimyəvi dövrlər

Kimyəvi dövrlərdə elektrik enerjisinin mənbəyi elektrokimyəvi sistemdə baş verən kimyəvi reaksiyanın sərbəst enerjisidir. Bu dövrlərdə elektrodlar bir-birindən kimyəvi təbiətlərinə görə fərqlənir. Bir və iki elektrolitli kimyəvi dövrlər fərqləndirilir. ***Bir elektrolitli kimyəvi dövrlər köçürülmə olmayan, iki elektrolitli kimyəvi dövrlər köçürülmə olan (bəzi hallarda köçürülmə olmayan) dövrlərdir.***

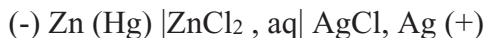
*Bir elektrolitli kimyəvi dövrlər iki tip olur. Birinci tip*

*dövrələrdə* elektrodlardan biri kationa, digəri aniona görə dönən olur. Aşağıdakı misallar bu cür dövrlərin qurulmasında elektrodların müxtəlif kombinasiyasını əyani göstərir:

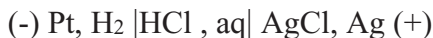
–birinci növ elektrod – ikinci növ elektrod



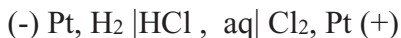
–amalgama elektrodu – ikinci növ elektrod



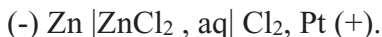
–qaz elektrodu – ikinci növ elektrod



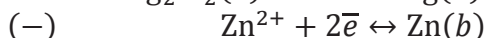
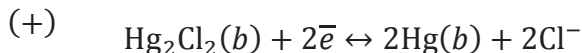
–kationa görə dönən qaz elektrodu – aniona görə dönən qaz elektrodu



–birinci növ elektrod – qaz elektrodu



Birinci və ikinci növ elektrodlardan təşkil olunmuş (A) dövrəsinə baxaq. Bu dövrdə sağ (müsbət) və sol (mənfi) elektrod-larda aşağıdakı reaksiyalar baş verir:

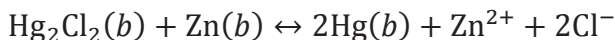


Göründüyü kimi, sağ elektrod  $\text{Cl}^-$  anionlarına, sol elektrod  $\text{Zn}^{2+}$  kationlarına görə dönən olur.

Elektrokimyəvi elementdə baş verən reaksiyanın ümumi tənliyi elektrod reaksiyalarının fərqinə bərabərdir:



Mənfi əmsallı formulları tənliyin digər tərəfinə keçirsək elektrokimyəvi reaksiyanın ümumi tənliyini adi görünüşdə alarıq:



Elektrod potensialları:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - b^0 \ln a_{\text{Cl}^-}$$



$$\varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{b^0}{2} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Elementin e.h.q.-si

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - \frac{b^0}{2} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$E = E^0 - \frac{3}{2} b^0 \ln a_{\pm} \quad (15.38)$$

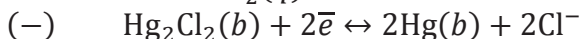
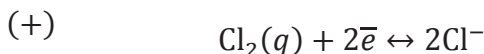
burada,  $E^0 = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = a_{\pm}^3$$

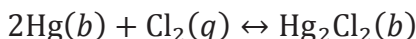
Köçürülmə olmayan (bir elektrolitli) **ikinci tip kimyəvi dövrələrdə** elektrodlardan hər ikisi elektrolitin anionuna görə dönən olur. Bu tip dövrəni, məs., ikinci növ elektroddan və aniona görə dönən qaz elektrodundan tərtib etmək olar:



Sağ və sol elektrod reaksiyalarının tənlilikləri belədir:



Dövrədə baş verən reaksiyanın ümumi tənliyi



Elektrod potensialları aşağıdakı tənliliklərlə müəyyənləşir:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 - b^0 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 - b^0 \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Dövrənin e.h.q.-si

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Hg}}^0 = E^0 \quad (15.39)$$

olur. Göründüyü kimi, bu dövrədə EQ elektrolitin (KCl) qatılığından asılı deyildir və standart e.h.q.-ə bərabərdir:

$$E = 1,360 - 0,268 = 1,092 \text{ V}$$

Bir elektrolitli kimyəvi dövrələrdə diffuziya potensialı olmadığından onlardan fiziki-kimyəvi tədqiqatlarda geniş istifadə olunur. Onların arasında standart Weston elementi daha böyük

əhəmiyyətə malikdir. Bu elementin e.h.q.-si çox stabildir və kiçik temperatur əmsalına malikdir. Ona görə də bu elementdən potensiometrlik ölçmələrdə standart element kimi geniş istifadə olunur. Veston elementinin e.h.q.-si

$$E(V) = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20)$$

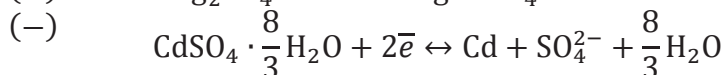
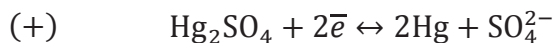
burada,  $t$ - temperaturdur, °C.

Standart Veston elementinin sxemi belədir:

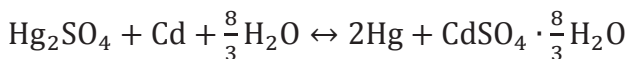


Kadmium amalqaması 12,5%-lidir. Elektrolit  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  kristalhidratı ilə tarazlıqda olan doymuş  $\text{CdSO}_4$  məhluludur. Kristalhidrat elektrokimyəvi qabın böyük hissəsini tutur və temperatur dəyişmələri zamanı məhlulun doymuşluğunu təmin edir. Elektrik cərəyanı ötürücüləri platin naqillərdir.

Dövrədə sağ və sol elektrodlarda aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



Birinci elektrod reaksiyasının tənliyindən ikincini çıxsaq Veston elementində baş verən reaksiyanın tənliyini alarıq



Kimyəvi dövrlərin əksəriyyəti **köçürülmə olan dövrlər**dir.

Bu dövrlərdə iki elektrolit məhlulu ya birbaşa, ya da duz körpüsü vasitəsilə birləşməyə malikdir. Müxtəlif oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verən yarıməlementləri kombine etməklə çoxlu sayda belə kimyəvi dövrlər qurmaq olar. İlkin yaxınlaşmada bu dövrlərin e.h.q.-ni uyğun elektrodların potensialları fərqi kimi qiymətləndirmək olar. Köçürülmə olan dövrlərdə e.h.q.-nin dəqiq qiymətini hesablamaq mümkün deyil. Çünki, əvvəla, diffuziya

potensialını dəqiq müəyyən etmək mümkün deyil, ikinci, Nernst tənliyində ayrı-ayrı ionların aktivliklərini elektrolitin orta aktivliyi ilə (və ya ionların adi qatılıqları ilə) əvəz etmək məcburiyyəti olduğundan.

Köçürülmə olan kimyəvi dövrlərə misal olaraq Daniel-Yakobi elementini göstərmək olar:



Sağ və sol elektrodalarda, dövrdə baş verən reaksiyaların tənlikləri aşağıdakı kimidir:



Elementin sağ elektrodu (müsbət qütübü) mis ionlarına görə, sol elektrodu (mənfi qütübü) sink ionlarına görə dönəndir. Dövrənin e.h.q.-si

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} + \varepsilon_D = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{b^0}{2} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{b^0}{2} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + \varepsilon_D = E^0 + \frac{b^0}{2} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} + \varepsilon_D \quad (15.40)$$

298K temperaturda  $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ ,  $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V}$ . Əgər məhlullarda  $\text{CuSO}_4$  və  $\text{ZnSO}_4$  elektrolitlərinin qatılıqları bərabər olarsa, onda diffuziya potensialını hesablamaq üçün istifadə olunan Henderson tənliyi sadələşir və diffuziya potensialı üçün aşağıdakı ifadəni verir:

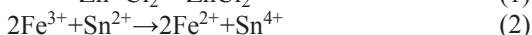
$$\varepsilon_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_{\text{ZnSO}_4}^0}{\lambda_{\text{CuSO}_4}^0} \approx 0,059 \lg \frac{133,5}{134} \approx -9,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

burada,  $\lambda^0$  - sonsuz duruləşmada ekvivalent elektrik keçiriciliyidir.

Bildiyimiz kimi, istənilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasını elektrokimyəvi üsulla həyata keçirmək olar. Bunun üçün

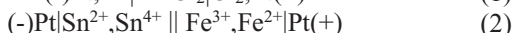
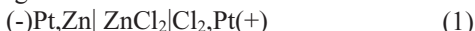
köçürülmə olan və olmayan kimyəvi dövrlərdən istifadə etmək olar (*köçürülmə olmayan kimyəvi dövrlərdə bəzi reaksiyaları aparmaq olmur*). Köçürülmə olan kimyəvi dövrlərdə verilmiş reaksiyanı aparmaq üçün sağ elektrod kimi elektrod potensialı daha elektromüsbət olan oksidləşmə-reduksiya cütü (elektrod), sol elektrod kimi elektrod potensialı daha elektromənfi olan oksidləşmə-reduksiya cütü götürülür.

\* *Məsələ.*



Reaksiyaları baş verən elektrokimyəvi dövrlərin sxemini yazın.

*Həlli:* Elektrokimyəvi dövrdə sağda müsbət, solda mənfi elektrod yerləşdiyindən elektrod potensialı daha elektromüsbət olan oksidləşmə-reduksiya cütü sağ elektrodda, elektrod potensialı daha elektromənfi olan oksidləşmə-reduksiya cütü sol elektrodda yerləşməlidir. 1-ci reaksiyada  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}$  üçün  $\varepsilon^0 = -0,763\text{V}$ ;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  üçün  $\varepsilon^0 = +1,360\text{V}$  olduğundan sağda xlor elektrodu, solda sink elektrodu yerləşməlidir. 2-ci reaksiyada oksidləşmə-reduksiya cütləri üçün  $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{V}$ ;  $\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{V}$  olduğundan sağda  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  cütü, solda  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  cütü yerləşməlidir. Ona görə də dövrlərin sxemi aşağıdakı kimi olur:



Dövrlərdə baş verən reaksiyaların tənliklərinin həqiqətən də şərtə uyğun gəldiyini müəyyən etmək üçün elektrod reaksiyalarının tənliklərini yazıb, sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənliyi çıxmaq lazımdır.

*Məsələ.*



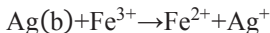
Elementinin e.h.q.-ni hesablayın ( $T=298\text{K}$ ).

*Həlli:* Məlumat kitabından tapırıq

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^0 = -0,403\text{V}; \quad \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 = -0,763\text{V}$$

$$E = \varepsilon_{\text{sağ}} - \varepsilon_{\text{sol}} = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} - \left( \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = \\ = -0,403 + \frac{0,0257}{2} \ln 0,2 - \left( -0,763 + \frac{0,0257}{2} \ln 5 \cdot 10^{-3} \right) = 0,407\text{V}$$

*Məsələ.* Standart elektrod potensiallarının qiymətinə görə sulu məhlulda 298 K temperaturda



reaksiyasının praktiki olaraq baş verib-vermədiyini müəyyən edin. Reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablayın.

*Həlli:* Verilən reaksiya baş verən elektrokimyəvi dövrənin sxemini yazırıq  
(-)  $\text{Ag} / \text{Ag}^+ || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}(+)$

Elektrodların standart potensiallarının qiymətini məlumat kitabından götürürük:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 &= 0,771 \text{ V} \\ \varepsilon_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0 &= 0,799 \text{ V} \end{aligned}$$

Dövrənin standart e.h.q.-nin qiyməti

$$E^0 = \varepsilon_{\text{sağ}}^0 - \varepsilon_{\text{sol}}^0 = 0,771 - 0,799 = -0,028 \text{ V}$$

Bu reaksiya üçün standart şəraitdə  $E < 0$  olduğundan reaksiya mümkün deyil. Ancaq  $E$ -nin qiyməti mütləq qiymətcə kiçik olduğundan bu reaksiyanı müəyyən şəraitdə aparmaq olar. Dövrənin e.h.q.-si

$$E = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \varepsilon_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

tənliyi üzrə müəyyənləşdiyindən  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarının aktivliyini böyük,  $\text{Fe}^{2+}$  və  $\text{Ag}^+$  ionlarının aktivliklərini kiçik götürməklə verilmiş reaksiyanı düz istiqamətdə aparmaq olar (yəni,  $E > 0$  şərtini ödəmək olar)

Verilmiş reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablamaq üçün standart şəraitdə reaksiyanın izoterm tənliyindən

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{və} \quad \Delta G^0 = -zFE^0$$

ifadəsindən istifadə edirik. Bu tənliklərdən

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot (-0,028)}{8,31 \cdot 298} = -1,09$$

$$K = 0,336$$

### 15.7\*. Qalvanik elementin termodinamikası

Elektrokimyəvi dövrələrə sabit təzyiqdə Gibbs-Helmholts tənliyini tətbiq edək

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (15.41)$$

(15.2) ifadəsini sabit təzyiqdə temperatura görə diferensiallayaq

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{zF} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

Buradan 
$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

(15.1) tənliyini və sonuncu ifadəni Gibbs-Helmholts tənliyində nəzərə alaraq

$$-zFE = \Delta H - zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Bu tənliyin hər tərəfini  $-zF$ -ə bölək:

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (15.42)$$

Bu tənlikdə  $\Delta H$  dövrədən  $zF$  Kl elektrik yükü keçdikdə reaksiyaya daxil olan maddə miqdarına, yəni bir mola aiddir.

Termodinamika kursundan bildiyimiz kimi,  $\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$  olduğundan alırıq

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad (15.43)$$

Beləliklə, e.h.q.-nin temperatur əmsalı  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  uyğun reaksiyada entropiyanın dəyişməsinə ( $\Delta S$ ),

$$zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = T\Delta S \quad (15.44)$$

kəmiyyəti isə elektrokimyəvi sistemdə gedən dönmənin reaksiyanın istilik effektini təyin edir. Digər tərəfdən  $\Delta H$  sabit təzyiqdə gedən dönməyə kimyəvi reaksiyanın istilik effektini xarakterizə edir.

Özbaşına gedən kimyəvi reaksiya baş verən elektrokimyəvi sistemə (15.42) tənliyinin tətbiqini nəzərdən keçirək. Bu reaksiyalar baş verən elektrokimyəvi dövrlərdə  $E > 0$ . Belə elektrokimyəvi dövrlər qalvanik elementlər adlanır. Əgər  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$  olarsa, onda qalvanik elementdə gedən kimyəvi reaksiya yalnız ekzotermik ola bilər ( $\Delta H < 0$ ). Belə reaksiya getdikdə entropiya azaldığından ( $\Delta S < 0$ ), qalvanik elementin işləməsi istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur. Bu halda istilik izolyasiyası şəraitində elektrokimyəvi sistem qızır. Beləliklə,  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$  olduqda qalvanik element işlədikdə entalpiyanın azalması hesabına  $-zFE$  elektrik işi görülür və  $zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  miqdarda istilik ayrılır.

Əgər  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$  olarsa, onda reaksiya yalnız ekzotermik ola bilər ( $\Delta H < 0$ ). Bu halda  $\Delta S = 0$  olduğundan qalvanik elementdə entalpiyanın azalması hesabına görülən iş istilik effekti ilə müşayiət

olunmur.

Əgər  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$  olarsa, onda qalvanik elementdə gedən reaksiya entropiyanın artması ilə ( $\Delta S > 0$ ) müşayət olunur. Ona görə də belə element işlədikdə ətraf mühətdən istiliyin udulması müşahidə olunur. Əgər elektrokimyəvi dövrə izolə olunmuş olarsa, onda qalvanik element soyuyur.

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$  olduqda elementdəki reaksiya həm ekzotermik, həm də endotermik ola bilər. Əgər  $\Delta H < 0$  olarsa, onda elektrik işi həm entalpiyanın azalması, həm də entropiya həddinin  $zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$  hesabına görülür. Əgər  $\Delta H = 0$  olarsa, onda elektrik işi yalnız sistemdə entropiyanın artması hesabına görülür.

Nəhayət, əgər reaksiya endotermikdirsə, ( $\Delta H > 0$ ), lakin  $T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{\partial H}{zF}\right)$  olarsa, onda (15.42) tənliyinə əsasən qalvanik elementdə elektrik işi almaq olar. Bu şəraitdə entropiya faktoru (yəni sistemin entropiyasının artması) hesabına nəinki elektrik işi görülür, həm də sistemin entropiyası artır. Belə qeyri-adi şəraitlərə cavab verən elektrokimyəvi dövrləri həqiqətən həyata keçirmək olar.

E.h.q. və onun temperatur əmsalının təcrübi qiymətlərindən qalvanik elementlərdə gedən reaksiyaları xarakterizə edən termodinamik funksiyaları tapmaq üçün istifadə edilir.

### 15.8\*. Həlledici ilə termodinamik tarazlıq. Elektrokimyəvi pəncərə

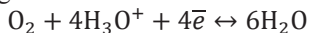
Elektroda tarazlıq potensialının qərarlaşması üçün elektrod reaksiyasından başqa digər bütün əlavə elektrokimyəvi reaksiyaların (o cümlədən, həlledici ilə) baş verməməsi vacibdir. Ona görə də elektrokimyəvi proseslərdə istifadə olunan həlledicilərin, fon elektrolitlərinin və s. verilmiş prosesdə elektrokimyəvi stabil olması vacibdir. Elektrokimyəvi sabilliyin ölçüsü *elektrokimyəvi pəncərə*dir. Maddənin elektrokimyəvi pəncərəsi onun elektrokimyəvi prosesə məruz qalmadığı (oksidləşmədiyi və reduksiya olunmadığı) potensiallar oblastıdır. Onun qiyməti maddənin oksidləşmə potensialından (anod həddi) reduksiya potensialını (katod həddi) çıxmaqla müəyyənləşir. Bu diapazondan kənar maddə elektrolizə uğrayır və digər elektrokimyəvi reaksiya üçün nəzərdə tutulmuş elektrik enerjisini sərf edir. Nəticədə texnoloji proseslərdə məhsuldarlıq aşağı düşür, elektrokimyəvi ölçmələrdə tarazlıq potensialları alınmır.

Məs., suda kobaltın iki və üçvalentli sulfatlarını həll etsək, onda üç

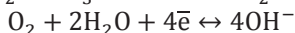
valentli kobalt ionları su molekullarını molekulyar oksigenə oksidləşdirəcəkdir.  $Co^{3+}$  ionları ilə su arasında tarazlıq olmur. Ona görə də məhlula salınmış platin lövhədə  $Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+}$  tarazlığına məxsus tarazlıq redoks-potensialı qərarlaşmır ( $\varepsilon^0 = +1,95V$ ). Buna oxşar olaraq, metallik natriumu natrium xloridin suda məhluluna daxil etdikdə natrium su ilə şiddətli qarşılıqlı təsirdə olub, onu molekulyar hidrogenə reduksiya edir. Nəticədə  $Na^+ | Na$  tarazlıq potensialı reallaşmır ( $\varepsilon^0 = -2,713V$ ).

Beləliklə, hər hansı elektrokimyəvi reaksiyanın tarazlıq potensialının alınmasının mümkünlüyü bu reaksiyanın tarazlıq potensialı ilə həlledici molekulların iştirak etdiyi elektrokimyəvi reaksiyanın tarazlıq potensialı arasındakı münasibətdən asılıdır. Bunu sulu məhlullar misalında izah edək. Ordinat oxunda suyun elektrolitik dissosiasiyasından əmələ gələn ionların qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tarazlıq potensialları, absis oxunda pH olmaqla diaqram quraq (şəkil 15.4). Diaqramda yuxarıdakı xətt molekulyar suyun və ya hidroksil ionunun molekulyar oksigenə oksidləşmə reaksiyalarının tarazlıq potensiallarının pH-dan asılılığını göstərir.

Bu reaksiyalar aşağıdakılardır:



(turş mühitdə)



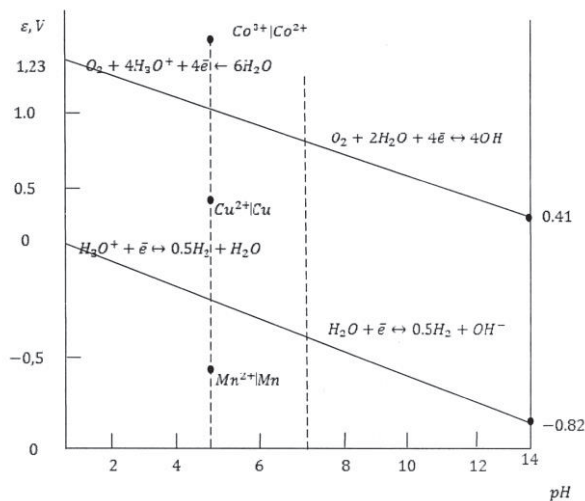
(qələvi mühitdə)

298 K temperaturda bu reaksiyaların tarazlıq potensialları

$$\varepsilon(V) = 1,23 - 0,059pH$$

(15.45)

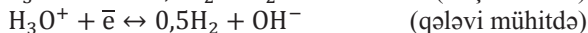
tənliyi ilə müəyyənləşir.



Şəkil 15.4. Suyun termodinamik davamlılıq diaqramı.



Diaqramda aşağıdakı xətt suyun və hidroksonium ionunun molekulyar hidrogenə reduksiya reaksiyalarına



uyğun tarazlıq potensialının pH-dan asılılığını göstərir. Asılılığı 298K temperaturda

$$\varepsilon(V) = 0 - 0,059pH \quad (15.46)$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar. Hər iki potensialın pH-dan asılılıq tənliklərində  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  (0,1MPa) və  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  qəbul edilmişdir.

Elektrod potensialları suyun termodinamik davamlılıq diaqramında yuxarı və aşağı xətlərin (oksigen və hidrogen elektrodlarının potensiallarının) arasında yerləşən elektrokimyəvi reaksiyalar inert mühitdə davamlı olur, yəni su və suyun ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Uyğun olaraq su mühitində belə reaksiyaların tarazlıq potensialını almaq mümkündür. Oksigen və hidrogen elektrodlarının tarazlıq potensialları arasındakı oblast *suyun termodinamik davamlılıq oblastı* adlanır. Bu oblastdan kənarda reaksiyada iştirak edən maddələr su ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq oksigen və ya hidrogen əmələ gətirir. Yuxarıda göstəriləyi kimi, verilmiş elektrokimyəvi reaksiyanın tarazlıq potensialı oksigen elektrodunun potensialından daha elektromüsbətdirsə, suyun oksidləşməsi baş verir və oksigen ayrılır. Əgər verilmiş elektrokimyəvi reaksiyanın tarazlıq potensialı hidrogen elektrodunun potensialından daha elektromənfidirsə, suyun reduksiyası baş verir və hidrogen ayrılır.

Aproton həlledicilərin termodinamik davamlılıq oblastı daha geniş olur və onlarda (məsələn, dimetilformamidə) qələvi metallar davamlı olur. Qeyd edək ki, ion mayelərində termodinamik davamlılıq oblastı adi üzvi həlledicilərdən daha geniş olur. Onların bəzilərində elektrokimyəvi pəncərənin eni 4,5-5V təşkil edir.

### 15.9\*. Potensiometriya

Potensiometriya elektrokimyəvi elementin e.h.q-ni ölçməklə müxtəlif fiziki-kimyəvi kəmiyyətləri müəyyən etməyə və miqdarı analiz aparmağa imkan verən üsuldur. Potensiometriya üsulu ilə elektrolitin aktivlik əmsalını, dissosiasiya sabitini, məhlulun pH-nı, çətin həll olan duzun həllolma əmsalını, kimyəvi reaksiyaların termodinamik funksiyalarını, ionların köçürülmə ədədlərini və s. müəyyən etmək olur. Potensiometrik üsulla bəzi fiziki-kimyəvi kəmiyyətlərin təyininə baxaq.

Tədqiq olunan elektrokimyəvi elementin e.h.q-nin müxtəlif temperaturalarda

qiymətlərini ölçməklə bu elementdə baş verən **kimyəvi reaksiyanın termodinamik funksiyalarının qiymətlərini** bizə məlum olan aşağıdakı tənliklərlə hesablamaq olar

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT} \quad (15.47)$$

$$\Delta H = -zF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (15.48)$$

$\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  – elektrokimyəvi elementdə baş verən kimyəvi reaksiyanın Gibbs enerjisinin, entalpiyasının və entropiyasının dəyişməsidir;  $\frac{dE}{dT}$  – dövrənin e.h.q-nin temperatur əmsalıdır. Elementin e.h.q-nin qiymətini bir neçə temperaturda təyin etməklə e.h.q-nin temperatur əmsalı hesablanır.

Potensiometriya üsulu ilə **elektrokimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitini** müəyyən etmək olur.

Kimyəvi reaksiyanın izoterm tənliyi  $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$  və (15.1) tənliyinin standart şəraitdəki ifadəsindən

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -zFE^0 \\ zFE^0 &= RT \ln K_a \\ \ln K_a &= z \frac{F}{RT} E^0 = \frac{z}{b^0} E^0 \end{aligned} \quad (15.49)$$

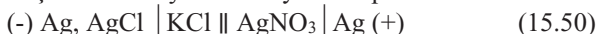
alınır. Başqa sözlə, verilmiş elektrokimyəvi elementin standart e.h.q-nin qiymətini bilməklə (15.49) tənliyindən bu elementdə baş verən kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablamaq olar.

Potensiometriya **çətin həllolan duzun həllolma hasilini** müəyyən etməyə imkan verir. Məs., çətin həllolan  $\text{AgCl}$  duzunun doymuş məhlulunda  $\text{AgCl}(b) \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  tarazlığı mövcuddur. Bu tarazlıq üçün aktivliklər hasilini  $hh_a = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$

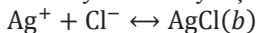
Çətin həllolan duzun doymuş məhlulu çox duru məhluldur. Ona görə də bu məhlulda ionların aktivliklərini onların qatılıqları ilə əvəz etmək olar

$$hh_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Sxemi aşağıda verilmiş elektrokimyəvi dövrəyə baxaq:



Bu dövrədə baş verən kimyəvi reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir



Bu reaksiyanın tarazlıq sabiti

$$K_a = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1}{hh_{\text{AgCl}}}$$

tənliyi ilə ifadə olunur (bərk gümüş xloridin aktivliyi vahidə bərabərdir). Bu və (15.49) tənliklərindən alınır

$$\ln hh_{\text{AgCl}} = -\frac{zF}{RT} E^0 = -\frac{z}{b^0} E^0 \quad (15.51)$$

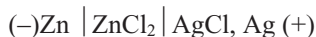
Tənlik üzrə AgCl duzunun həllolma hasilini hesablamaq olar.

$$\ln hh_{\text{AgCl}} = -\frac{1}{0,0257} \cdot (0,799 - 0,222) = -22,45$$

$$hh_{\text{AgCl}} = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

Bu qiymət ədəbiyyat məlumatları ilə yaxşı uzlaşır.

Potensiometriya üsulu ilə **aktivlik əmsalını** daha dəqiq təyin etmək üçün köçürülmə olmayan kimyəvi dövrlərin e.h.q-si ölçülür. Qüvvətli elektrolitin orta aktivlik əmsalının təyininə sink xloridin misalında baxaq. Bunun üçün köçürülmə olmayan elə kimyəvi dövrə götürülür ki, bu dövrdə elektrolit ZnCl<sub>2</sub> olsun. Məs.,



Bildiyimiz kimi, bu dövrənin e.h.q-si (§13.12)

$$E = E^0 - \frac{3}{2} b^0 \ln a_{\pm} = E^0 - \frac{3}{2} b^0 \ln \gamma_{\pm} v_{\pm} m$$

burada,  $E^0 = \varepsilon_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}}^0$

Bu tənliyi aşağıdakı şəkllə salaq

$$E + \frac{3}{2} b^0 \ln v_{\pm} m = E^0 - \frac{3}{2} b^0 \ln \gamma_{\pm} = y \quad (15.52)$$

burada,  $v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ ,  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$

$m$  - ZnCl<sub>2</sub> məhlulun molyallığı;  $\gamma_{\pm}$  - orta aktivlik əmsalındır.

(15.52) tənliyi qatılığın verilmiş  $m$  qiymətində iki naməlum kəmiyyətə ( $E^0$  və  $\gamma_{\pm}$ ) malikdir.

Əgər verilmiş dövrənin standart e.h.q.-nin qiyməti məlumdursa, onda qatılığın verilmiş qiymətində elektrolitin orta aktivliyi (15.52) tənliyindən hesablanır

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{2}{3b^0} (E^0 - y)$$

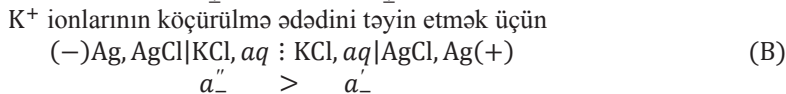
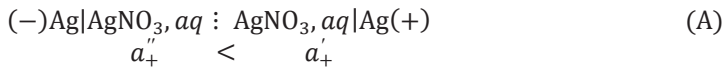
Əgər elektrokimyəvi dövrənin standart e.h.q.-nin qiyməti məlum deyilsə, onda  $y$  kəmiyyətinin qiyməti elektrolitin sıfır qatılığına qrafiki ekstrapolyasiya edilərək  $E^0$  -in qiyməti tapılır.

$$y_0 = \lim_{m \rightarrow 0} |y| = \lim_{\gamma_{\pm} \rightarrow 1} \left[ E^0 - \frac{3}{2} b^0 \ln \gamma_{\pm} \right] = E^0$$

Qeyd edək ki, bu üsulla elektrokimyəvi dövrənin standart e.h.q.-nin qiymətinin tapılmasında geniş istifadə olunur.

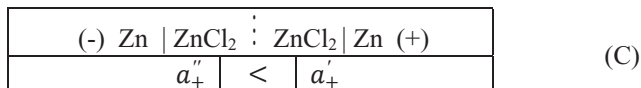
Potensiometriya üsulu ilə **ionların köçürülmə ədədini** təyin etmək üçün köçürülmə olan qatılıq dövrlərinin e.h.q.-si ölçülür. Anionların köçürülmə ədədini təyin etmək üçün kationa görə dönən, kationların köçürülmə ədədini təyin etmək üçün aniona görə dönən qatılıq dövrəsinin e.h.q.-si ölçülür.

Məs., NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionlarının köçürülmə ədədini təyin etmək üçün



qatılıq dövrələrinin e.h.q-nin qiymətləri ölçülür. Əgər verilmiş dövrələrdə məhlullarda elektrolitin aktivlik əmsalı məlumdursa, onda kation  $t_+$  və ya anionun  $t_-$  köçürülmə ədədləri (15.32) və (15.36) tənliklərindən hesablanır.

Əgər elektrokimyəvi dövradə məhlulda elektrolitin aktivlik əmsalı məlum deyildirsə, onda ayrılıqda götürülmüş (A) və (B) dövrələrinin e.h.q-ni ölçmək kifayət etmir. Bu halda iki elə dövrənin e.h.q-si ölçülməlidir ki, bu dövrələrdə baş verən yekun proseslər eyni olsun, ancaq dövrələrdən biri köçürülmə olan, digəri köçürülməsiz olsun. Məs.,  $\text{ZnCl}_2$  elektrolitində ionların köçürülmə ədədini təyin etmək üçün (C) və (D) dövrələrinin e.h.q. qiymətləri ölçülməlidir ((D) dövrəsi iqiqat kimyəvi dövrədir).



Bu dövrələrdə sol və sağ elektrolitlərin aktivlikləri bərabərdir. Göstərmək olar ki, (C) və (D) dövrələrində e.h.q.

$$E(C) = \frac{3}{2} t_- b^0 \ln \frac{a'_{\mp}}{a_{\pm}} \quad (15.52)$$

$$E(D) = \frac{3}{2} b^0 \ln \frac{a'_{\mp}}{a_{\pm}} \quad (15.53)$$

Tənliklərdən göründüyü kimi, dövrələrin e.h.q-ni ölçməklə anionun köçürülmə ədədini hesablamaq olar.

## ƏDƏBİYYAT

1. Babanlı M.B., Allahverdova N.X. Fiziki və kolloid kimya, Bakı, 1998, 272 s.
2. Cəfərov Y.İ. Elektrolit məhlulları nəzəriyyələri, Bakı, 2007, 131 s.
3. Əhmədov E.İ., Məmmədov S.E., Rzayeva N.A. Fiziki kimya, I hissə. Bakı, 2009, 530s.
4. Əhmədov E.İ., Məmmədov S.E., Cəfərov Y.İ., Rzayeva N.A. Fiziki kimya, II hissə, Bakı, 2014, 412s.
5. Əhmədov.E.İ., Rzayeva N.A. Kimyəvi kinetika və kataliz, Bakı, 2005, 165 s.
6. Fiziki kimya kursu, I cild, Y.İ.Gerasimovun ümumi redaktəsi ilə, “Maarif”, Bakı, 1968, 620 s.
7. Аминов Л.К.Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций и задачи / Л.К. Аминов. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 180 с.  
<https://www.twirpx.com/file/2581052/>
8. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.:Академия, 2003, 256с.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. 3-е изд., исправ. СПб.: Изд.Лань, 2015. 672с.  
<http://www.chem.msu.ru/rus/books/2015/damaskin/welcome.html>
10. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М. Мир, 1978, 645с.
11. Ельцов С.В., Водолазкая Н.А. Физическая и коллоидная химия. Учеб. пос., Харьков, 2005, 239 с.  
[http://dspace.univer.kharkov.ua/bitstream/123456789/119/1/physical\\_chem.pdf](http://dspace.univer.kharkov.ua/bitstream/123456789/119/1/physical_chem.pdf)

12. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии, учебник в 2-х частях, 5-е изд., перераб. и доп. М. : Лаборатория знаний, 2019.— 348 с.(т.1), 274с.(т.2). <http://www.chem.msu.ru/rus/books/2019/eremin-phys-chem-2019/welcome.html>
13. Жуковицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия, М. Металлургия, 2001, 688 с.
14. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия, М. Химия, 2000, 320 с.
15. Коган В.Е., Зенин Г.С., Пенкина Н.В. Физическая химия. Часть 2. Химическая кинетика: Учебное пособие. - СПб.: СЗТУ, 2005. - 226 с. <https://zzapomni.com/sztu-sankt-peterburg/zenin-fizicheskaya-himiya-chast-2-2004-11124>
16. Колинко П.А., Д. В. Козлов Д.В. Химическая кинетика в курсе физической химии. Новосибирск, 2013, 99с.
17. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977, 472 с.
18. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М., 2003, 240 с. <http://padabum.com/d.php?id=30424>
19. Кубасов А.А.. Химическая кинетика и катализ. Часть 1, Москва: Изд-во МГУ, 2004 г, <http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/01.pdf>
20. Курс физической химии: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – М. :Химия, 1970.т.1. и 1973. Т.2, 592с. и 623с.
21. Леванов А.В. Макрокинетические задачи в общем курсе физической химии, М.2016, 34с. [http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Kinetics\\_2.htm](http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Kinetics_2.htm)
22. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии. Учеб. для хим. и хим.тех.вузов.-М.:Вышш. Шк.1991.- 319с. <https://www.ozon.ru/context/detail/id/21975255/>

23. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия.-Л.: Химия, 1981.
24. Салем Р.Р. Физическая химия, М. Физмат, 2004, 352 с.
25. Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. — Мл Изд-во МГУ 1995 — 351с.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/semiochin/kinetika/all.pdf>
26. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. — Изд-во МГУ, 2001. —272 с.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/semiochin/physchim.pdf>
27. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия., Л., Химия, 1977, 472 с.
28. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии.-М.:Высш.шк., 1990, 96 с. <https://www.twirpx.com/file/1058612/>
29. Стромберг, А. Г. Физическая химия : учеб. для вузов по хим. спец. /А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберг. – 6-е изд., стер. –М. : Высш. шк., 2006. – 527 с.<https://obuchalka.org/20201007125711/fizicheskaya-himiya-stromberg-a-g-semchenko-d-p-2001.html>
30. Угай Я.А., Митгова И.Я., Самойлов А.М. История зарождения и становления физической химии. Воронеж, 2004, 54с.  
<http://window.edu.ru/resource/943/26943/files/feb05078.pdf>
31. Физическая химия. Под. ред. К.С. Краснова, 2001, Т.2, 332 с.
32. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия, М. Издательство МГУ, 1980, 399 с.
33. Фролов Ю.Г., Белик М.М. Физическая химия, М. Химия, 1993, 464 с.

34. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа, М. Новое знание, 2005, 800 с.  
<https://elib.pstu.ru/vufind/Record/RUPSTUbooks101528>
35. Atkins P., Trapp C., Cadu M., Giunta C. Physical Chemistry. Oxford University Press, 2006, 500p.  
[https://www.abebooks.com/book-search/author/P-W-ATKINS,-C-A-TRAPP,-M-P-CADY,-C-GIUNTA?cm\\_sp=brcr\\_-\\_bdp\\_-\\_author](https://www.abebooks.com/book-search/author/P-W-ATKINS,-C-A-TRAPP,-M-P-CADY,-C-GIUNTA?cm_sp=brcr_-_bdp_-_author)
36. Book [https://www.researchgate.net/publication/236979528\\_Quantities\\_Units\\_and\\_Symbols\\_in\\_Physical\\_Chemistry\\_IUPAC\\_Green\\_Book](https://www.researchgate.net/publication/236979528_Quantities_Units_and_Symbols_in_Physical_Chemistry_IUPAC_Green_Book)
37. Chemical History. Reviews of the Recent Literature. Edited by Colin A. R. and Gerrylynn K. R., CHAPTER 6. Physical Chemistry.  
<https://www.researchgate.net/publication/283322549>
38. Physical chemistry. in brief. Prof. Ing. Anatol Malijevsk'y, CSc., et al. 2005. 467p.  
<https://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>
39. Upadhuau S.K. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics. Anamaya Publishers, India, 2006, 256p.  
[https://www.springer.com/productFlyer\\_978-1-4020-4546-2.pdf?SGWID=0-0-1297-123153863-0](https://www.springer.com/productFlyer_978-1-4020-4546-2.pdf?SGWID=0-0-1297-123153863-0)



## Qeyd üçün

**Qeyd üçün**

## Qeyd üçün

## MÜNDƏRİCAT

<b>ÖN SÖZ</b>		3
<b>GİRİŞ</b>		5
1	Fiziki kimyanın predmeti, əsas bölmələri, tədqiqat üsulları	5
2	Fiziki kimyanın qısa inkişaf tarixi	8
3	Fiziki kəmiyyətlər. Beynəlxalq vahidlər sistemi	12
4	Fiziki kəmiyyətlərin və onların vahidlərinin işarələri	17
<b>I HİSSƏ. KİMYƏVİ TERMODİNAMİKA</b>		21
<b>I FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN BİRİNCİ QANUNU</b>		21
1.1	Termodinamikanın əsas anlayışları	21
1.2	Daxili enerji. Entalpiya. İstilik və iş	27
1.3	Termodinamikanın ilkin postulatları	31
1.4	Termodinamikanın I qanunu	34
1.5	İstilik tutumu	37
1.6	Kalorik əmsallar	41
1.7	Termodinamikanın I qanununun ideal qazın müxtəlif proseslərdə genişlənməsinə tətbiqi	43

<b>II FƏSİL. TERMİDİNAMİKANIN I QANUNUNUN KİMYƏVİ PROSESLƏRƏ TƏTBİQİ. TERMOKİMYA</b>		51
2.1	Termokimya. Hess qanunu	51
2.2	Hess qanunundan çıxan nəticələr. Reaksiyanın istilik effektinin hesablanması	56
2.3	Kimyəvi reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı. Kirxhof tənliyi	61
<b>III FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN II VƏ III QANUNLARI</b>		68
3.1	Özbaşına gedən proseslər. Termodinamikanın II qanunu	68
3.2	Karno tsikli. Entropiya	70
3.3	Müxtəlif proseslərdə entropiya dəyişikliyinə hesablanması	77
3.4	Termodinamikanın III qanunu. Mütləq entropiyanın hesablanması	83
<b>IV FƏSİL. TERMODİNAMİKANIN II QANUNUNUN TƏTBİQİ. TERMODİNAMİK POTENSİALLAR</b>		89
4.1	Termodinamik potensiallar	89
4.2	İzotermik proseslər zamanı termodinamik potensialların dəyişməsi	93
4.3	Xarakteristik funksiyalar	96
4.4	Gibbs-Helmholts tənlikləri	102
4.5	Qazların termodinamik funksiyaları. Uçuculuq	104
4.6	sistemlər üçün fundamental tənliklər. Kimyəvi potensial	110

4.7	Aktivliklər üsulu. Standart hal	116
4.8	Parsial termodinamik funksiyalar	118
4.9	Faza keçidləri. Klauzius - Klapeyron tənliyi	120
<b>II HİSSƏ. MƏHLULLARIN, FAZA TARAZLIĞI VƏ KİMYƏVİ TARAZLIĞIN TERMODİNAMİKASI</b>		125
<b>V FƏSİL. MƏHLULLAR</b>		125
5.1	Məhlullar və onların tərkibinin ifadə üsulları	125
5.2	Məhlulların termodinamikası	130
5.3	Məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqi. Raul qanunu	135
5.4	Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarəxımlar	140
5.5	Qazların mayelərdə həll olması. Henri qanunu	145
5.6	Bərk maddələrin mayelərdə həll olması. Şreder tənliyi	149
5.7	Məhlullardan təmiz həlledicinin kristallarının ayrılması. Krioskopiya	153
5.8	Uçucu olmayan maddələrin məhlullarının qaynama temperaturunun yüksəlməsi. Ebulioskopiya	158
5.9	Osmos və osmos təzyiqi. Vant-Hoff tənliyi	162
5.10	Osmos təzyiqinin termodinamikası	166
5.11	Binar sistemlərdə maye-buxar tarazlığı	168
5.12	Tarazlıqda olan fazaların miqdarlarının təyini. Ling qaydası	172

5.13	Gibbs–Konovalov qaydaları. Azeotrop qarışıqlar	174
5.14	Fraksiyalı distillə	181
5.15	Bir-birində məhdud həll olan mayelər	185
5.16	Bir-birində həll olmayan mayelər. Su buxarı ilə distillə	188
5.17	Azeotrop qarışıqların ayrılması üsulları	191
5.18	Paylanma qanunu. Ekstraksiya	194
<b>VI FƏSİL. FAZA TARAZLIĞI</b>		200
6.1	Faza tarazlığının əsas anlayışları. Fazalar qaydası	200
6.2	Birkomponentli sistemlərdə faza tarazlığı. Suyun hal diaqramı	205
6.3	Mono- və enantiotrop faza keçidləri. Kükürdün hal diaqramı	211
6.4	İkikomponentli sistemlər. Fiziki-kimyəvi analiz. Termiki analiz.	216
6.5	Maye və bərk halda qeyri-məhdud həllolan ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları	220
6.6	İkikomponentli evtektik sistemlər	225
6.7	Konqruent əriyən kimyəvi birləşmələr əmələ gətirən ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları	229
6.8	İnkongruent əriyən kimyəvi birləşmələr əmələ gətirən ikikomponentli sistemlərin hal diaqramları	233
<b>VII FƏSİL. KİMYƏVİ TARAZLIQ</b>		237
7.1	Kimyəvi tarazlıq. Kimyəvi tarazlığın şərtləri	237

7.2	Kütlələrin təsiri qanunu. Tarazlıq sabiti	241
7.3	Kimyəvi tarazlığa təzyiqin təsiri. Le Şatelye-Braun prinsipi	248
7.4	Reaksiyanın Gibbs enerjisinin dəyişməsi ilə tarazlıq sabiti arasında əlaqə	252
7.5	Temperaturun kimyəvi tarazlığa təsiri	257
7.6*	Müxtəlif temperaturlarda reaksiyanın tarazlıq sabitinin hesablanması. Gətirilmiş Gibbs enerjisi	261
7.7	Tarazlıq sabitinin hesablanması üsulları. Tarazlığın kombinə edilməsi	266
7.8	Heterogen sistemlərdə kimyəvi tarazlıq	270
7.9	Məhsulun çıxımının hesablanması	276
<b>III HİSSƏ. KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ</b>		283
<b>VIII FƏSİL. FORMAL KİNETİKA. SADƏ HOMOGEN DÖNMƏYƏN REAKSİYALAR</b>		283
8.1	Kimyəvi kinetikanın əsas anlayışları	283
8.2	Birtərtibli dönməyən reaksiyalar	289
8.3	İkitərtibli dönməyən reaksiyaların kinetikasi	294
8.4	Üç tərtibli dönməyən reaksiyaların kinetikasi	301
8.5	Dönməyən sıfır tərtibli reaksiyalar	303
8.6	n tərtibli dönməyən reaksiyalar	305
8.7	Reaksiya tərtibinin təyini üsulları	308
8.8	Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri. Arrhenius tənliyi	315



<b>IX FƏSİL. FORMAL KİNETİKA. MÜRƏKKƏB REAKSIYALAR</b>		324
9.1	Dönən birtərtibli reaksiyaların kinetiası	324
9.2	Paralel reaksiyalar	327
9.3	Ardıcıl reaksiyalar	330
<b>X FƏSİL. KİMYƏVİ KİNETİKANIN NƏZƏRİYYƏLƏRİ</b>		336
10.1	Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsi	336
10.2	Aktiv kompleks nəzəriyyəsi	340
10.3	Monomolukulyar reaksiyaların bimolokulyar aktivləşmə mexanizmi	346
10.4	Məhlullarda gedən reaksiyalar. Duz effektləri	349
10.5	Əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar. Kimyəvi induksiya	353
<b>XI FƏSİL. ZƏNCİRVARİ VƏ FOTOKİMYƏVİ REAKSIYALAR</b>		356
11.1	Zəncirvari reaksiyalar kinetikasının əsas anlayışları	356
11.2	Zəncirvari reaksiyaların elementar nəzəriyyəsi	360
11.3	Şaxələnən zəncirvari reaksiyalar	363
11.4	Fotokimyəvi reaksiyalar	368
<b>XII FƏSİL. KATALİZ</b>		374
12.1	Kataliz haqqında ümumi məlumat	374
12.2	Homogen kataliz	379

12.3	Turşu-əsas katalizi	386
12.4	Fermentativ kataliz	388
12.5	Avtokatalitik reaksiyalar	393
12.6	Heterogen kataliz və onun əsas xüsusiyyətləri	396
12.7	Heterogen katalitik reaksiyaların kinetikasi	401
12.8	Heterogen katalizin nəzəriyyələri haqqında qısa məlumat	411
<b>IV HİSSƏ. ELEKTROKİMYA</b>		418
<b>XIII FƏSİL. ELEKTROLİT MƏHLULLARI VƏ ONLARIN TERMODİNAMİKASI</b>		418
13.1	Elektrokimyanın əsas anlayışları	418
13.2	Klassik elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və onun nöqsanları	422
13.3	Elektrolitin orta aktivliyi və orta aktivlik əmsalı	426
13.4	Qüvvətli elektrolitlər üçün Debay-Hükkel nəzəriyyəsi	431
<b>XIV FƏSİL. ELEKTROLİT MƏHLULLARININ ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ</b>		438
14.1	Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi	438
14.2	Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı	446
14.3	İonların köçürülmə ədədi və onların təyin üsulları	452

<b>XV FƏSİL. ELEKTRODLAR VƏ ELEKTROKİMYƏVİ DÖVRƏLƏR</b>		459
15.1	Elektrik hərəkət qüvvəsi və elektrod potensialı	459
15.2	Birinci və ikinci növ elektrodlar	467
15.3	Qaz elektrodları	472
15.4	Oksidləşmə-reduksiya elektrodları	477
15.5	Qatılıq dövrləri, diffuziya potensialı	482
15.6	Kimyəvi dövrlər	491
15.7*	Qalvanik elementin termodinamikası	497
15.8*	Həlləddici ilə termodinamik tarazlıq. Elektrokimyəvi pəncərə	499
15.9*	Potensiometriya	501
	İstifadə olunmuş ədəbiyyat	505

\*

**Y.İ.CƏFƏROV**

# **FİZİKİ KİMYA**

---

**Bakı-2021**

Çapa imzalanmışdır: 21.05.2021

Kağız formatı 60x84<sup>1</sup><sub>16</sub>

Çap vərəqi 32,5.

Qiyməti müqavilə ilə.

\*