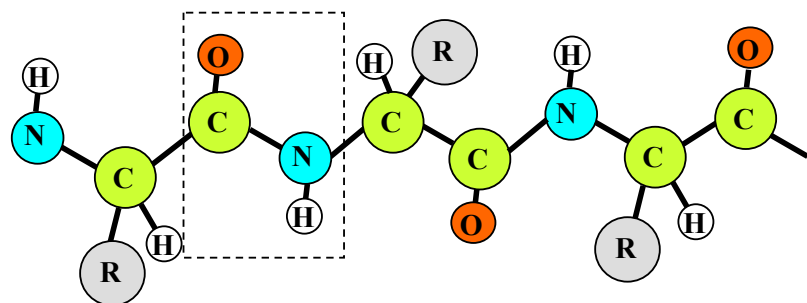


E.Ə.MƏSİMOV

POLİMERLƏRİN FİZİKİ KİMYASI



B A K I - 2010

E.Ə.MƏSİMOV

POLİMERLƏRİN FİZİKİ KİMYASI

Ali məktəblər üçün dərslik

Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin 21 may 2008-ci il tarixli
595 sayılı əmri ilə təsdiq edilmişdir.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı

B A K I - 2010

ÖN SÖZ

Rəy verənlər:

N.M.Qocayev – BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun f.-r.e.d., professor

F.A.Əhmədov – BDU-nun optika və molekulyar fizika kafedrasının müdiri, f.-r.e.d., professor

O.Ə.Əkbərov – BDU-nun yüksək molekullu birləşmələr kafedrasının müdiri, k.e.d., professor

E.Ə.Məsimov, Polimerlərin fiziki kimyası. Bakı: «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2010, 416 s.

Təqdim olunan dərslik Azərbaycan dilində polimerlərin fiziki kimyasına həsr olunmuş ilk kitabdır. Kitabda polimerlərin xassələri, polimer məhlulları, onların termodinamikası, faza diaqramları geniş şərh edilmişdir.

Kitabda polimerlərin fiziki kimyasının əsasları – mexaniki, elektrik və istilik xassələri, faza keçidləri, molekulüstü strukturlar bəzi xassələrin tədqiqi üsulları şərh edilmişdir.

Dərs vəsaitində kiçikmolekullu birləşmələrin və polimerlərin məhlullarının əsas fiziki-kimyəvi xassələri araşdırılmışdır.

Kitab fizika, kimya və biologiya fakültələrinin uyğun ixtisaslarında çalışan tələbələr, magistrələr, aspirantlar və elmi işçilər üçün nəzərdə tutulmuşdur.

$$M \frac{1706000000 - 04}{M - 658(07) - 004} - 004 - 2010$$

Polimerlər hal-hazırda xalq təsərrüfatının bütün sahələrində geniş tətbiq olunmuşdur. Polimerlər texnikda, məişət məhsullarının istehsalında kənd təsərrüfatında və təbabətdə əsas materiallar kimi geniş istifadə olunur. Polimerlərin tətbiqi onların fiziki, kimyəvi və fiziki-kimyəvi xassələri ilə əlaqədardır. Bu xassələrdən polimerdən hazırlanan məhsulların istehsalını asanlaşdıran onların elastikliyi, möhkəmliyi, plastikliyi, elektro izolyator xassəsini, kiçik xüsusi kəçisini və s. göstərmək olar. Müasir texnika durmadan polimer elmi qarşısında əlverişli fiziki-mexaniki və ümumiyyətlə, kompleks xassələrə malik olan yeni polimerlərin alınması tələbini qoyur. Digər tərəfdən polimer elminin tədqiq etdiyi problemlər bütövlükdə fizika elminin, xüsusən kimya və biologiya ilə sərhəd təşkil edən molekulyar fizikanın inkişafını üçün çox böyük rol oynayır.

Polimerlərin strukturunu və xassələrinin tətbiq etmək üçün müxtəlif metodlar, o cümlədən, mexaniki, elektrik, istilik və müxtəlif spetrokopiya metodları (HMR, İQ, rentgen və s.) geniş tətbiq olunur.

Polimerlərin qeyd olunan və digər xassələri və bu xassələrin tədqiqi metodları oxuculara təqdim olunan bu kitabda müəllifin fikrincə keyfiyyət qədər geniş şərh olunmuşdur.

Polimerlərdən hazırlanan materialların istehsalı prosesində onların məhlullarının böyük əhəmiyyət kəsb etdiyini nəzərə alaraq kitabda polimer məhlullarına, onların termodinamik xassələrinə geniş yer verilmişdir.

Müəllif qeyd edir ki, Azərbaycan dilində polimerlərin fiziki kimyasına həsr olunmuş vəsaitlərin praktiki olaraq olması bu kitabın yazılmasına müəyyən təkan vermişdir və ümid edir ki, oxucular üçün faydalı olacaqdır.

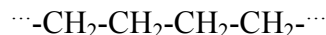
Müəllif bu kitabın müzakirəsində və hazırlanmasında iştirak edənlərə: f.-r.e.n. H.Həsənova, f.-r.e.n. A.İmaməliyevə, f.-r.e.n. H.Abbasova, S.İmaməliyevaya dərin minnətdarlığını bildirir.

I Fəsil

Polimerlər

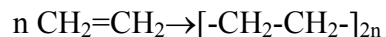
§1.1. Polimerlər haqqında bəzi anlayışlar

Biri-birini əvəz edən, eyni və ya eyni olmayan atomlar qruplarının kimyəvi rabitələr vasitəsilə əmələ gətirdikləri uzun zəncirvari birləşmələr polimer molekulu adlanırlar. Bu molekulyar zəncirlər xətti, yanlara şaxələnmiş və fəza toru formalarında ola bilərlər. Kimyəvi tərkibindən asılı olaraq üzvi, qeyri-üzvi və element üzvi polimerlər mövcuddur. Daha çox öyrənilən və tətbiq olunan polimerlər üzvi polimerlərdir. Ən sadə üzvi polimer olan polietilenin quruluş formulu sxematik olaraq



kimi göstərilir.

Polietileni əmələ gətirən ilkin maddə – etilen onun monomeri adlanır. İki etilen molekulu birləşərək dimer (butilen), üç etilen molekulu birləşərək trimer, çoxlu sayda etilen molekulu isə birləşərək polimer (polietilen) molekulu əmələ gətirirlər. Polietilenin əmələ gəlməsi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



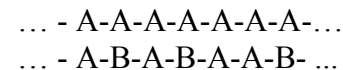
Burada n -monomerlərin sayı və ya polimerləşmə dərəcəsidir.

Monomerlərin qalığı olan və çoxlu sayda təkrar olunan qruplar manqalar və ya monomer manqaları, bu manqalardan təşkil olunmuş böyük molekul isə makromolekul və ya polimer zənciri adlanır. Polimerləşmə dərəcəsinin bir manqanın molekul çəkisinə hasili polimerin molekulyar kütləsi adlanır.

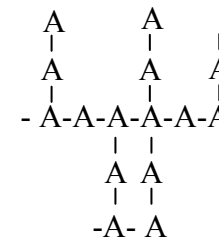
$$M_{pol} = nM_{mon} \quad (1.1)$$

Molekulyar kütlələri 500-600 arasında olan polimerlərə

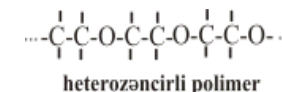
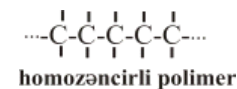
oligoqomerlər deyilir. Polimerləşmə dərəcəsi çox böyük olan polimerlər yüksəkmolekullu birləşmələr adlanırlar. Eyni monomerlərdən əmələ gələn polimerlərə homopolimerlər, müxtəlif monomerlərdən əmələ gələn polimerlərə isə sopolimerlər deyilir (sxemə bax):



Makromolekulda monomer qalıqları bir-biri ilə birləşərək aşağıdakı sxemdə göstəriləndiyi kimi xətti, şaxəli və eninə kimyəvi rabitələrlə birləşən torlu və ya fəza polimerləri əmələ gətirirlər. Qeyd edək ki, sopolimerlər də xətti, şaxəli və tor formalı ola bilərlər.



Polimer molekulunun əsas və ya baş zənciri (ən uzun zənciri) eyni atomlardan (məsələn, karbon, fosfor və s.) təşkil olunubsa homozəncir, müxtəlif atomlardan təşkil olunubsa, makromolekullar heterozəncir polimerlər adlanırlar.



Elementlərin polimer birləşmələrini əmələ gətirə bilmək qabiliyyəti onların Mendeleev cədvəlində tutduqları yerdən asılıdır. Birinci qrupun elementləri və ümumiyyətlə, birvalentli elementlər polimer molekulu əmələ gətirə bilmirlər, çünki zənciri əmələ gətirmək üçün elementin valentliyi ən azı ikiyə bərabər olmalıdır. Qalan bütün elementlər prinsipinə polimer

molekulu əmələ gətirə bilirlər və onların dayanıqlığı atomlar arasındakı rabitələrin möhkəmliyindən (enerjisindən) asılıdır. Cədvəl 1.1-də homo- və heterozəncir polimerlərin bir sıra atomlarının arasındakı rabitə enerjiləri verilmişdir.

Cədvəl 1.1

Rabitənin növü	Rabitə enerjisi kC/mol	Rabitənin növü	Rabitə enerjisi kC/mol
C-C	335	Se-Se	209
S-S	264	Te-Te	205
P-P	222	Si-Si	189
		Sb-Sb	176
Ge-Ge	164	B-O	501
As-As	163	B-N	438
N-N	155	Si-O	375
O-O	142	B-C	374
P-O	343	Al-C	259
C-O	332	C-S	258
C-N	277	Si-S	256
As-O	271	C-Si	242

Polimerləri təbii və sintetik polimerlərə bölmək qəbul olunmuşdur.

Təbii polimerlərə, təbii kauçuk və quttaperça, sellüloza, nişasta, zülallar və nuklein turşularını aid etmək olar. Təbii polimerlərin sayı məhduddur. Lakin sintez olunan müxtəlif rəngarəng sintetik polimerlərin sayı-hesabı yoxdur.

Kimyəvi quruluşuna görə polimer makromolekulları, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, üzvi, elementüzvi və qeyri-üzvi polimerlərə bölünürlər. Lakin bu üç sinif polimerlər arasında kəskin sərhəd qoymaq mümkün deyil, yəni bu cür bölgü şərtidir.

Üzvi polimerlərə molekulunun tərkibində karbon, hidrogen, oksigen, azot, kükürd və hallogenlər olan polimerləri aid edirlər.

Elementüzvi polimerlərin molekulları karbondan və azot,

kükürd və oksigendən başqa qalan digər heteroatomlardan, yan qruplarında karbon olan qeyri-üzvi elementlərdən təşkil olunmuş zəncirlərdən ibarət olurlar. Zəncirində karbon atomu olmayan polimerlərə qeyri-üzvi polimerlər deyilir.

Polimer birləşmələrinin quruluşunun əsas spesifik xüsusiyyəti bir-biriləri ilə birləşən çoxlu sayda atomlardan ibarət zəncirin olmasıdır. Belə birləşmələr üçün bir-birindən uzunluqları, enerjiləri ilə fərqlənən kimyəvi və molekullarası rabitələrin olması səciyyəvidir. Zəncirdə atomlar bir-biri ilə uzunluğu $1 \div 1,5 \text{ \AA}$ olan möhkəm (güclü) kimyəvi rabitələrlə, zəncirlər isə öz aralarında $\sim 3 \div 4 \text{ \AA}$ məsafələrdə təsir edən zəif molekullarası rabitələrlə birləşirlər.

Fəza (torlu) polimerlərdə zəncirlərin arasında kimyəvi rabitələr mövcud olur. Əgər bu eninə rabitələrin sayı polimerlərin əsas zəncirindəki rabitələrin sayından çox azdırsa, birləşmə polimer xassələrini saxlayır. Lakin bu eninə rabitələrin sayı əsas zəncirdəki rabitələrin sayından çoxdursa (məsələn, almazda olduğu kimi hər atom kovalent rabitələrlə dörd karbon atomu ilə bağlı olur), onda cisim tipik polimer xassələri göstərmir.

Bir-biriləri ilə sərbəst elektronlar vasitəsilə birləşən (metalik rabitə) ionlardan ibarət metallar da polimerlər sinfinə mənsub deyillər. İon-kimyəvi rabitələrdən ibarət qeyri-üzvi duzlar da polimer sisteminə daxil edilə bilməz, çünki onlar duru məhlullarda ionlara dissosiasiya edirlər.

Əgər polimer zəncirində manqalar bir-birini monoton olaraq əvəz edirlərsə, başqa sözlə manqaların zəncirdə mükəmməl uzaq nizamlı düzülüşü müşahidə olunursa polimer requlyar (müntəzəm), bu nizam pozulduqda isə polimer qeyri-requlyar (müntəzəm olmayan) polimer adlanır. Polimerlərin stereorequlyarlığı (stereomüntəzəmliyi) böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bütün manqaları və əvəzediciləri fəzada müəyyən nizamlı düzülən polimerlər stereomüntəzəm polimerlər adlanırlar.

Kimyəvi tərkibinə görə qeyri-bircinsli olan polimerlər verilmiş zəncirində müxtəlif kimyəvi tərkibli məqaların olması ilə xarakterizə olunur. Kimyəvi qeyri-bircinslilik sellülozanın efirlərinin sənaye nümunələrinin praktiki olaraq hamısında, polivinilspirtlər və s. polimerlərdə müşahidə olunur. Belə polimerlərin kimyəvi tərkibi polimer zəncirində olan müxtəlif funksional qrupların (məsələn, azotun) orta faiz miqdarı ilə xarakterizə olunur.

Qeyd olunduğu kimi, polimer birləşmələrin xarakterik cəhətlərindən biri də onların böyük molekulyar kütləyə malik olmasıdır. Lakin praktiki olaraq bütün molekullarının ölçüsü və molekul kütləsi (polimerləşmə dərəcəsi) eyni olan polimer tapmaq mümkün deyil. Polimerdə çox böyük molekullarla yanaşı, kütləsi çox kiçik (məsələn, $M \sim 1000$ olan) və aralıq molekulyar kütləyə malik olan molekullar vardır.

Beləliklə, polimer molekul kütləsinə görə bu və ya digər dərəcədə qeyri-bircinslidir, başqa sözlə, polimolekulyardır. Ona görə də polimerlər kimyasında orta molekulyar kütlə anlayışından geniş istifadə olunur. Hər bir polimer nümunəsinə müxtəlif ölçülü və kütləli molekullar olduğundan polimerlərin molekul kütlələrini tapmaq müəyyən çətinliklərlə bağlıdır. Polimerlərin molekulyar kütlələrini müxtəlif metodlarla təyin etdikdə biz müəyyən bir orta kəmiyyət alırıq və bu kəmiyyətin qiyməti ölçmə metodundan asılı olaraq müxtəlif ədədi qiymətlər alır.

Tutaq ki, polimerdə molekulyar kütləsi M_1 olan n_1 molekul, M_2 olan n_2 və M_3 olan n_3 molekul vardır. Praktikada adətən orta ədədi (\bar{M}_n) və orta kütləvi molekul (\bar{M}_w) kütlələri istifadə olunur.

Orta ədədi molekulyar kütlənin qiymətini tapmaq üçün hər hansı molekulyar kütləyə malik olan molekulların sayı bu kütləyə vurulur (nM) və bu əməliyyat bütün müxtəlif kütləli molekullar üçün aparıldıqdan sonra onların hamısı toplanır və bu cəm molekulların ümumi sayına bölünür:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \dots}{\sum n_i} = \frac{\sum n_iM_i}{\sum n_i} \quad (1.2)$$

Molekulların orta kütləvi molekul kütləsini (\bar{M}_w) hesablamaq üçün verilmiş növ molekulların molekulyar kütləsinin (n_iM_i) ümumi molekulyar kütlədəki ($\sum n_iM_i$) payını tapmaq lazımdır. Onda X_i üçün

$$X_i = \frac{n_iM_i}{\sum n_iM_i} \quad (1.3)$$

alırıq.

Hər bir molekulyar kütləni (M_i) onun ümumi kütlədəki payına (X_i) vurub və bu hasiləri toplansaq biz orta kütləvi molekulyar çəkini (\bar{M}_w) alırıq

$$\bar{M}_w = M_1X_1 + M_2X_2 + M_3X_3 + \dots \quad (1.4)$$

Bu ifadədə X_i -nin (1.3) qiymətini yazsaq

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_iM_i^2}{\sum n_iM_i} \quad (1.5)$$

olar.

Konkret misala baxaq. Tutaq ki, 100 molekul üçün $M = 10^3$, 200 molekul üçün $M = 10^4$ və 200 başqa molekul üçün $M = 10^5$ qiymətlərini alır. Onda \bar{M}_n və \bar{M}_w üçün

$$\bar{M}_n = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} \approx 44000$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^8}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5} = 91000$$

qiymətlərini alırıq. Göründüyü kimi, ortaədədi və orta kütləvi molekulyar kütlələr üst-üstə düşümlər və qeyd edək ki, həmişə

$\bar{M}_w > \bar{M}_n$ olur.

Monomolekulyar sistemlər üçün $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ olur. \bar{M}_w/\bar{M}_n - nisbəti sistemin polimolekulyarlıq dərəcəsini xarakterizə edir. \bar{M}_w -nin qiyməti polimerin yüksək molekul kütləsinə malik olan, \bar{M}_n -nin qiyməti isə kiçik molekul kütləsinə malik olan molekulların sayına daha həssasdır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, fraksiyaya ayrılmamış polimerlərin kütlələrini müxtəlif metodlarla təyin etdikdə müxtəlif ədədi qiymətlər alınır.

Osmotik təzyiq məhlulun konsentrasiyasından və ya molekulların sayından asılı olduğundan osmotik metodda orta ədədi molekul kütlə təyin olunur. Işığın səpilməsi metodu ilə isə orta kütləvi molekul kütlə (\bar{M}_w) təyin olunur. Xarakteristik özlülüğü ölçməklə təyin olunan molekul kütlə

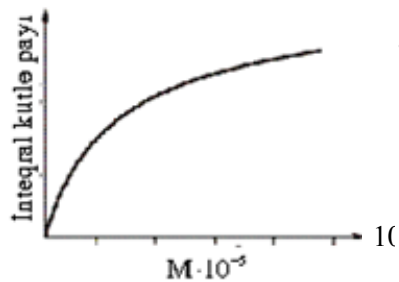
$$\bar{M}_g = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (1.6)$$

düsturu ilə hesablanır və orta özlülü və ya orta viskozimetrik molekul kütlə adlanır. Burada α makromolekulların konfigurasiyasını xarakterizə edir və

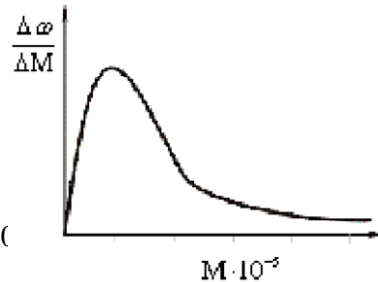
$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1.7)$$

Mark-Kun tənliyindən tapılır.

Polimeri fraksiyalara ayıraraq hər bir fraksiya üçün molekul kütləni tapsaq, biz molekul kütlələrə görə



Şəkil 1.1.



Şəkil 1.2.

inteqral və diferensial paylanma əyrilərini qura bilərik. Bu növ əyrilər 1.1 və 1.2-ci şəkillərdə göstərilmişdir.

Molekul kütlələrə görə diferensial paylanmanın əsas xarakteristikaları paylanma əyrisinin maksimumunun vəziyyəti və xəttin enidir. Xəttin eninin böyük olması molekul kütlə paylanmasını genişliyi deməkdir.

Sintetik polimerlər kiçikmolekullu birləşmələrdən (monomerlərdən) polimerləşmə və polikondensasiya reaksiyalarının köməyi ilə alınır.

Polimerləşmə bir neçə molekulun (monomerin) birləşməsi reaksiyasıdır. Bu reaksiyada əlavə maddələr ayrılır və molekulların elementar tərkibi dəyişir.

Polikondensasiya bir neçə eyni və ya müxtəlif quruluşlara malik olan molekulların sadəcə kiçik molekul maddələrin (H_2O , HCl və s.) ayrılması ilə müşayiət olunan birləşməsi prosesinə deyilir.

Polimer zəncirində kimyəvi rabitələr polyar və qeyri-polyar olurlar. Qeyri-polyar rabitələr kovalent rabitələrdir və əsasən eyni atomlardan yaranan molekullarda müşahidə olunur (məsələn, H_2 , O_2 , Cl_2 və s.). Ən böyük polyarlığa malik olan rabitələr ion rabitələridir. Belə rabitələr yarandıqda elektron elektromüsbət atomdan elektromənfi atoma keçir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, elektronları tam keçməsi baş vermir və rabitələr ümumiyyətcə qismən polyar olurlar. Elektronların müxtəlif atomların nüvələrinin sahəsində olma ehtimalları müxtəlif olur. Ona görə elektron buludunun sıxlığı müxtəlif atomlarda eyni olmur. Bunun nəticəsində molekul müəyyən elektrik və ya dipol momentinə malik olur. Ədədi qiymətcə dipol momenti (P) elektrik yükünün (e) yüklər arasındakı məsafəyə (r) hasilinə bərabər olur

$$P = q \cdot r. \quad (1.8)$$

Yüklər arasındakı məsafə təqribən 10^{-8} sm , yüklərin qiyməti isə $\sim 10^{-10} \text{ el.v.}$ olduğundan dipol momenti $P \sim 10^{-18} \text{ el.v.} = 1 \text{ Debay (D)}$ tərtibində olur.

Bütün alifatik karbohidrogenlər simmetrik düzüldüklərindən onların dipol momentləri sıfıra bərabərdir. Su molekulu simmetrik olmadığından polyar molekuldur və onun dipol momenti $P = 6,14 \cdot 10^{-30} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ və ya 1,84 D-ya bərabərdir. Rolimer karbohidrogenlərdə qeyri-polyardırlar (polietilen, polipropilen və s). Çoxlu sayda CN və OH qrupları saxlayan polimerlər ən çox polyardırlar. Bunlardan polivinilspriti turşularına, polivinilxloridi və s. göstərmək olar.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, molekulda polyar qrupların olması heç də polyar molekul olması deyil, əgər polyar rabitələr molekulda simmetrik yerləşirlərsə, onların elektrik sahələri kompensə olunurlar və $p=0$ olur.

Polimer molekulunda molekullararası və zəncirlərarası qarşılıqlı təsirlər makromolekulun polyarlığından kəskin asılıdır. Ümumiyyətlə, polimerlərdə çoxlu sayda müxtəlif qarşılıqlı təsir növləri mövcud olduğundan onların üzərində qısa da olsa dayanacaq:

1) İki yük arasında xüsusi halda iki ion arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi F Kulon qanunu ilə təyin olunur.

$$F \approx \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (1.9)$$

Burada q_1 və q_2 ionların yükləri, ϵ -mühitin dielektrik nüfuzluğu, r -yüklərin mərkəzləri arasındakı məsafədir. (1.8)-ə görə yüklər arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi

$$(U)_{ion-ion} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r} \quad (1.10)$$

olacaqdır. Bu qarşılıqlı təsir uzağa təsir qarşılıqlı təsirdir: $U \sim 1/r$. Qeyd etmək maraqlıdır ki, yüksəkmolekullu birləşmə olan DNT-nin ikiqat spiralında su olmadığından (1.9)-da U -u $\epsilon=S\theta$ bölmək lazım gəlmir. DNT-nin ikiqat spiralında suyun olmaması onun stabilliyini təmin edir.

2) Elektrik yükü ilə (ionla) sabit dipol arasında qarşılıqlı təsir enerjisi

$$(U)_{ion-dipol} = -p \cdot E = -\frac{p \cdot q \cdot \cos \theta}{\epsilon r^2} \quad (1.11)$$

kimi təyin olunur. Burada p -dipolun elektrik momenti E -ionun r məsafəsində yaratdığı elektrik sahəsi, θ -dipolun elektrik sahəsi ilə əmələ gətirdiyi bucaqdır. Göründüyü kimi (1.10) ion ilə dipol arasındakı qarşılıqlı təsir, məsafə artdıqca ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirdən daha sürətlə azalır $(U)_{ion-dipol} \sim 1/r^2$.

3) Bəzi hallarda dipolun ionun sahəsindəki oriyentasiyası dəyişir və bu dəyişmə cisimdəki istilik hərəkətinin olması nəticəsində temperaturdan asılı olur. Bu növ ion-dipol qarşılıqlı təsirin enerji Debayın statistik nəzəriyyəsinə görə

$$(U)_{ion-dip} \approx -\frac{p^2 E^2}{3kT} = -\frac{p^2 q^2}{\epsilon^2 T r^4} \quad (1.12)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada T - mütləq temperaturudur. Bu halda enerji $U \sim 1/T^4$ olur.

4) İki yüksüz molekul arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri Van-der-Vaals qüvvələri adlanır. Bu qüvvələr molekular arasındakı məsafə kifayət qədər böyük olsun, başqa sözlə, bu elə məsafədir ki, bu məsafədə molekulaların elektron buludları bir-birini örtümlər:

a) dəyişən dipollar (p_1, p_2) üçün göstərmək olar ki, onların arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi

$$(U)_{dip-dip} \approx -\frac{S}{2} = -\frac{p_1^2 p_2^2}{\epsilon^2 k T r^6} \quad (1.13)$$

düsturu ilə ifadə olunur və Keezom enerjisi adlanır. Burada k - Bolsman sabitidir. (1.12)-dən göründüyü kimi, Keezom enerjisi məsafədən $\sim 1/r^6$ qanunu ilə azalır.

b) istənilən molekular arasında (həm polyar, həm də qeyri-polyar) dispersiya qarşılıqlı təsirləri mövcuddur ki, onların qarşılıqlı təsir enerjisi

$$(U)_{dipol.} \sim -\frac{3}{2r^6} \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 + J_2} \quad (1.14)$$

kimi ifadə olunur. Burada r -qarşılıqlı təsirdə olan molekullar arasındakı məsafə, J_1 , J_2 molekulun ionlaşma enerjisi, α_1 , α_2 -molekulların polyarizəlmə əmsallarıdır.

c) əgər qarşılıqlı təsirdə olan molekulların biri qeyri-polyar, digəri isə polyar olarsa onda polyar molekul qeyri-polyar molekulu polyarizələşdirər, yəni onda dipol momenti induksə edir və bu polyarizələnmiş molekul polyar molekul qərsılıqlı təsirdə olar. Bu növ qarşılıqlı təsir deformasiya qarşılıqlı təsir adlanır və onun enerjisi

$$(U)_{deq.} = -\frac{2}{p^6} p^2 \cdot \alpha \quad (1.15)$$

kimi təyin olunur.

Bəzi hallarda maddənin tərkibində olan hidrogen atomu ilə protonun aksentoru olan atomlar arasında xüsusi növ qarşılıqlı təsir yaranır ki, belə qarşılıqlı təsirə hidrogen qarşılıqlı təsiri (və ya hidrogen rabitəsi) deyilir. Hidrogen rabitəsinin enerjisi kimyəvi rabitələrin enerjisi ilə yuxarıda sadalanan fiziki qarşılıqlı təsirlərin enerjiləri arasında qiymətlər alır.

Protonun elektromənfı elementlərin sırasında oksigen, flüor, kükürd və azot atomlarını göstərmək olar. Hidrogen rabitəsinin enerjisi $5 \div 10$ kkal/mol tərtibində olur.

Molekullar arasındakı cazibə qüvvələri bir çox hallarda kogeziya qüvvələri, cazibə enerjiləri ilə kogeziya enerjisi adlanır. Polimerlər, bütün kiçikmolekullu birləşmələr kimi həm kristallik, həm də amorf olurlar. Bütün real cisimlərdə atomların və ya molekulların düzülüşündəki üçölçülü uzaq nizamlılıqdan kənaraçıxmalar mövcuddur. Polimerlərdə bu kənaraçıxmalar həm zəncirin quruluşundakı reqlularlığın pozulması ilə, həm də atomların bütöv uzun zəncirdə bağlı olmaları nəticəsində ideal kristal yaranması üçün lazım olan sərbəst diffuziyanın məhdudlaşması ilə əlaqədardır. Polimerlərdə böyük nizamlılıq

kiçik nizamlılığı və əksinə bir-birini əvəz edirlər. Bu oblastları bir-birindən ayırmaq mümkün deyil, çünki həmin oblastlara eyni zəncirlər daxil olurlar. Beləliklə, bu oblastlar ayrı-ayrı fazalar təşkil etmirlər və ona görə də kristallik polimerin strukturuna defektli kristal və ya müxtəlif dərəcədə nizamlı olan kristallik və amorf oblastların toplusu kimi baxmaq olar. Beləliklə, kristallik polimer qismən kristallik olur. Qismən kristallik polimerin nizamlılıq dərəcəsini kəmiyyətə xarakterizə etmək üçün

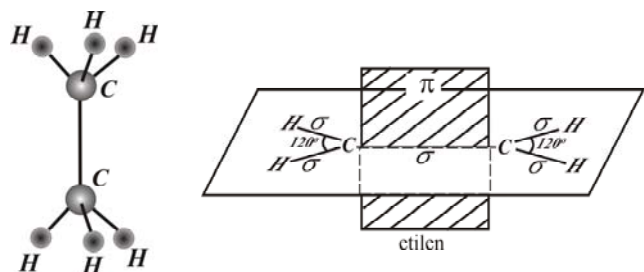
$$C = C_{am} (1 - x) + C_{kr} \cdot x \quad (1.16)$$

düstur ilə ifadə olunan polimerin kristallik dərəcəsi olmayan kəmiyyətdən istifadə olunur. Burada C -polimerin hər hansı xassəsinin ölçülən qiyməti, C_{am} və C_{kr} - uyğun olaraq həmin kəmiyyətin təmiz amorf və təmiz kristallik hal üçün qiyməti, x - sistemdə kristallik polimerin payıdır. (1.15)-dəki C kəmiyyətinin rolunu polimerin sıxlığı, İQ-spektrdə bu və ya digər xəttin intensivliyi, rentgenoqramının hər hansı refleksləri, şəffaflyq və s. oynaya bilərlər.

§1.2. Polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyi

Polimer zəncirinin mütəhərriqliyi polimerləri xarakterizə edən ən vacib xüsusiyyətlərdən biri olub, onların əsas makroskopik xassələrini müəyyənləşdirir. Polimer zəncirinin mütəhərriqliyi onun manqalarının istilik hərəkətlərinin və xarici sahənin təsiri ilə öz formasını dəyişməsi qabiliyyətinə deyilir. Makromolekulun bu xassəsi onun müxtəlif hissələrinin molekul daxili fırlanması ilə əlaqədardır.

İstənilən maddənin molekulu atomlarının müəyyən fəza düzülüşü və onların arasında yaranmış kimyəvi rabitələrlə xarakterizə olunur. Bunlar isə molekulun quruluşunu və ya konfigurasiyasını müəyyən edir. 1.3-cü şəkildə etan və etilenin konfigurasiyaları sxematik olaraq göstərilmişdir.

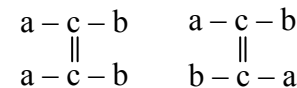


Şəkil 1.3

Etan molekulunda karbon atomları bir-biri ilə və hidrogen atomları ilə σ -rabitələrlə əlaqədirlər. σ -rabitələrin arasındakı bucaq (valent bucağı) $109^{\circ}28'$ - təşkil edir. Bütün bunlar etan molekulunun tetraedrik quruluşa malik olmasına gətirir.

Etilen molekulunda ikiqat rabitə karbon atomlarına məxsus olan iki cüt elektronlar vasitəsilə əmələ gəlir. Onlardan bir cütü adi σ -rabitəsini, ikincisi isə π -rabitəsini yaradır. π -rabitənin elektron buludunun xüsusi paylanması karbon atomları ilə dörd hidrogen atomlarının yaratdıqları σ -rabitələrinin istiqamətlərinin fiksə olunmaları ilə əlaqədardır. Bu rabitələr müstəvi üzərində yerləşirlər və bir-biri ilə və iki qat rabitədə olan karbon atomları arasındakı σ -rabitə ilə 120° bucaq əmələ gətirirlər.

Karbon atomunun iki müxtəlif əvəzedicisi olan ikiqat rabitəli birləşmələrini sxematik olaraq



сис-
изом ер

транс-
изом ер

şəklində göstərmək olar. Buradan görünür ki, ikiqat rabitəyə nəzərən müxtəlif cür yerləşmələrindən asılı olaraq etilenin törəmələrindən fəza izomerliyi ola bilər. Bu cür fəza izomerliyi sis- və trans- izomerliyi adlanır.

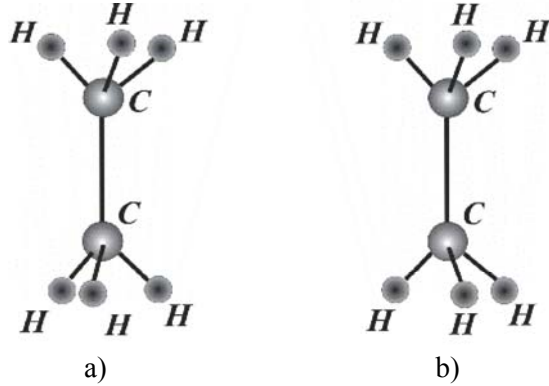
İkiqat rabitəli birləşmələrdən fərqli olaraq birqat rabitəli doymuş birləşmələrdə bir çox hallarda bu izomerlik müşahidə olunmur. Bu cür birləşmələrdə fəza izomerliyinin olmamasını molekulun müəyyən qruplarının digər qruplara nəzərən daxili fırlanmaları ilə izah etmək olar.

Etan molekulundakı metil (CH_3) qruplarının karbon atomlarını birləşdirən kimyəvi rabitə ətrafında fırlanması ilk dəfə Vant – Hoff tərəfindən müşahidə olunmuşdur. Etan molekulundakı hidrogen atomlarının hamısı eyni hüquqlu olduqlarından Vant – Hoff qəbul etmişdir ki, onların fəzadakı istənilən qaydada yerləşməsindən asılı olmayaraq molekulun potensial enerjisi dəyişmir, yəni fırlanma sərbəstdir. Lakin əslində bir-biri ilə kimyəvi rabitədə olmayan qonşudakı atomların qarşılıqlı təsirləri nəticəsində molekuldakı bu fırlanma sərbəst olmayacaqdır.

İstilik hərəkəti nəticəsində atomların fəzada düzülüşü kəsil-məz olaraq dəyişəcəkdir. Atomların hər bir düzülüş vəziyyətinə potensial enerjinin müəyyən qiyməti uyğun gəlir. Bu enerjinin qiyməti atomların, elektronların və nüvələrin qarşılıqlı təsiri ilə müəyyən olunur. Etan molekulundakı CH_3 qrupunun φ - bucağı qədər dönməsi molekulun potensial enerjisini dəyişir. Ümumiyyətlə, molekulun potensial enerjisi dönmə bucağından asılı funksiya olur $U=f(\varphi)$.

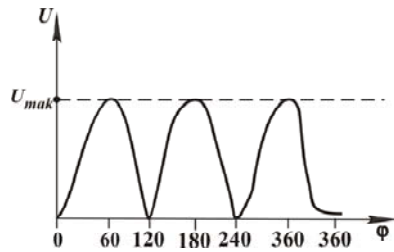
Tutaq ki, etan molekulunun atomları şəkildə (1.4a)

göstərilədiyi kimi düzölüşünə (yerləşməsinə) uyğun potensial enerji U_1 -dir. Molekulun başqa quruluşa keçməsi üçün bir CH_3 qrupu digərinə nisbətən 60° -dərəcə dönməlidir (şəkil 1.4,b)



Şəkil 1.4

Molekulun bu yeni quruluşda potensial enerjisi U_2 -qiymətinə uyğun gəlir. CH_3 -qrupunun sonrakı 60° dönməsi molekulu şəkil 1.4,a-da göstərilən vəziyyətə qaytarır. Göründüyü kimi, $U_1 \neq U_2$ yəni bir metil qrupunun digərinə nəzərən müxtəlif vəziyyətləri ekvivalent deyildirlər. Molekulun ən əlverişli olmayan vəziyyəti şəkil 1.4,b-də göstərilən vəziyyətdir, çünki bu halda iki metil qruplarının hidrogen atomları bir-birlərinin qarşısında olurlar və bir-birlərini dəf edirlər. Əgər molekulun şəkil 1.4,b-də olan quruluşunun, yəni əlverişli fəza konfigurasiyasının



Şəkil 1.5

enerjisini sıfır bərabər qəbul etsək, molekulun potensial enerjisini dönmə bucağından asılılığı 1.5-ci şəkildəki kimi olar.

Molekulu potensial enerjisi minimum olan vəziyyətindən onun

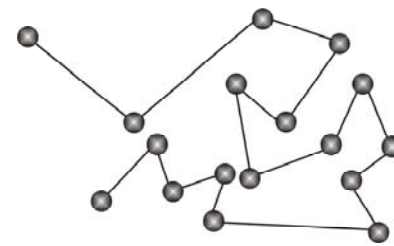
enerjisinin maksimum olan vəziyyətinə keçirmək üçün lazım olan enerji fırlanmanın potensial və ya aktivləşmə çəpəri adlanır.

Molekulun kinetik enerjisi kiçik olduqda o potensial enerjinin minimum qiymətinə uyğun vəziyyətindən çıxıbilmir və onun qrupları enerjinin minimumuna uyğun vəziyyət ətrafında rəqs edirlər. Molekulun bu cür hərəkəti tormozlanmış daxili fırlanma adlanır. Molekulda ayrı-ayrı qrupların yalnız bir qat C – C rabitəsi ətrafında deyil, eyni zamanda C – O, O – N, Si – O və C rabitələr ətrafında da fırlanması baş verə bilər. Qeyd edək ki, fırlanmanın potensial çəpəri bir-biri ilə kimyəvi rabitədə olmayan atomların qarşılıqlı təsirləri ilə müəyyənləşir. Cədvəldə bir sıra üzvi birləşmələr üçün fırlanmanın potensial çəpərinin ideal qazların termodinamik xassələrinə əsasən hesablanmış qiymətləri verilmişdir.

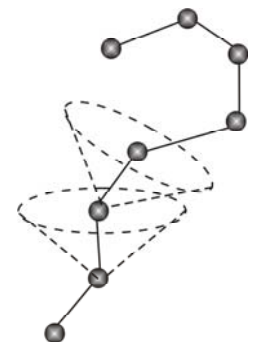
Cədvəl 1.2

Molekul	U_0 fırlanmanın potensial çəpəri <i>kCoul/mol</i>	
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	11,7	$\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$ 4,5
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2$	14,3	$\text{H}_3\text{C} - \text{SH}$ 4,45
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16,4	$\text{H}_3\text{C} - \text{NH}_2$ 8,0
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3)_3$	18,5	$\text{H}_3\text{C} - \text{SH}_3$ 7,1
$\text{H}_3\text{C} - \text{CF}_3$	15,5	$\text{F}_3\text{C} - \text{CF}_3$ 18,3

Ayrı-ayrı qrupların ikiqat rabitə ətrafında fırlanması prinsipcə mümkündür, lakin bunun üçün π -rabitəsi qırılmalıdır ki, bu da böyük enerji tələb edir. Ona görə adi temperaturlarda



Şəkil 1.6.



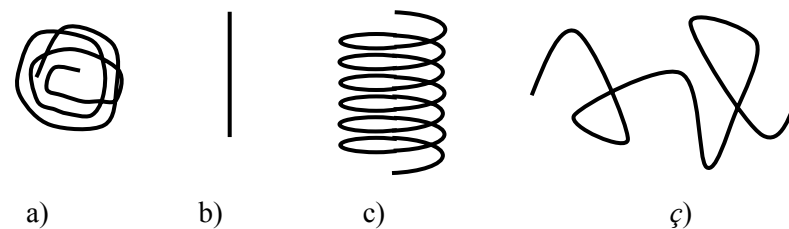
Şəkil 1.7.

ikiqat rabitə ətrafında fırlanma baş vermir. Karbon atomları arasında σ -rabitə olan izoləedilmiş polimer zəncirinə baxaq. Belə zəncirin bütün manqaları istilik hərəkəti edirlər, yəni bir manqa digər manqaya nəzərən fırlana bilir. Tutaq ki, zəncirdə valent bucaqları dəyişə bilirlər. Belə halda σ -rabitə ətrafında fırlanma sərbəst olacaqdır. Belə modelli zəncirə sərbəst üzvlü zəncir deyilir. Aydınır ki, sərbəst üzvlü zəncirin bütün manqaları fəzada qonşu manqaların vəziyyətindən asılı olmayaraq istənilən vəziyyətdə ola bilərlər. Belə zəncir istənilən konformasiyanı ola bilər, yəni tam mütəhərrik olur (şəkil 1.6).

Real zəncirli molekularda isə valent bucaqları müəyyən qiymətə malikdir və manqaların fırlanması 1.6-cı şəkildə göstərilədiyi kimi valent bucaqları dəyişmədən baş verir. Bu zaman manqalar fəzada ixtiyari yerləşirlər və hər bir sonrakı manqanın vəziyyəti özündən əvvəlkinin vəziyyətindən asılı olur (şəkil 1.7)

Real molekulda sərbəst fırlanma olduğu halda belə bu cür zəncirin ala bildiyi konformasiyaların sayı sərbəst üzvlü zəncirin aldığı konformasiyaların sayından az olur. Qeyd etdiyimiz kimi, polimer molekulunun daxili fırlanması kimyəvi rabitədə olmayan atomların qarşılıqlı təsiri hesabına tormozlanır. Bu həm eyni bir molekulda atomların arasında (molekul daxili) həm də qonşu molekulaların arasındakı (molekullararası) qarşılıqlı təsirlər hesabına ola bilər. Polimer molekulalarında daxili fırlanmanın tormozlanma dərəcəsini hesabladığımızda molekullararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınması bir sıra çətinliklər törədir. Ona görə tormozlanmanı kəmiyyətcə hesabladığımızda əsasən molekul daxili qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınır.

Molekul daxili qarşılıqlı təsirlər aralarındakı məsafələr kiçik olan atomlar və atom qrupları arasında baş verirsə, bu yaxın nizamlı, bir-birlərindən uzaqda olan atomlar arasında baş verirsə, uzaq nizamlı qarşılıqlı təsirlər adlandırılır. Uzaq nizamlı qarşılıqlı təsirlər uzun polimer zənciri qıvrılmış konformasiyaya malik olduqda baş verir. Bu zaman qıvrılmış molekulun zənciri ilə bir-birindən hətta çox aralanmış atomlar təsadüfən yaxınlaşırlar və qarşılıqlı təsirdə olurlar. Sərbəst fırlanmanın tormozlanması yaxın nizamlı qarşılıqlı təsirlərin hesabına baş



Şəkil 1.8.

verir.

Molekulun bir hissəsinin digər hissəsinə nəzərən dönməsi kimyəvi rabitələrin qırılması ilə müşayiət olunursa molekuldakı bu çevrilmə konfigurasiya çevrilməsi, kimyəvi rabitələrin qırılması ilə müşayiət olunmursa konformasiya çevrilməsi adlanır. Polimer zəncirləri istilik hərəkətinin nəticəsində konfigurasiya dəyişmədən yəni kimyəvi rabitələr qırılmadan bir konformasiyadan digər konformasiyaya keçə bilirlər. Makromolekul bir neçə növ konformasiyaya malik ola bilər (şəkil 1.8). Bunlara misal olaraq makromolekulyar yumaq konformasiyasını (şəkil 1.8,a), sərbəst çubuq konformasiyasını, (şəkil 1.8,b), zülallar və nuklein turşuları üçün xarakterik olan spiralvari konformasiyasını və bir sıra kristallik polimerlərin aldığı spiral və qlobulyar konformasiyasını göstərmək olar (1.8, c, d).

§1.3. Makromolekulların ölçüləri

Makromolekul hər bir konformasiyada müəyyən ölçülərə malik olur. Makromolekulların statistik nəzəriyyəsi ilk dəfə istilik hərəkətlərinin təsiri altında yumaq informasiyası olan sərbəst üzvlü zəncirlər üçün tətbiq olunmuşdur. Makromolekulun ucları arasındakı məsafə (h) 0-dan L -ə qədər qiymətlər alır. L -makromolekulunun dartılmış sərbəst çubuq halındakı uzunluğudur. h -ın aralıq qiymətlərini hesablamaq üçün molekulda bir-birlərindən asılı olmayan çoxlu sayda monomerlərin olduğunu nəzərə alaraq statistik fizika qanunlarından istifadə etmək olar. Sərbəst üzvlü zəncirdə hər bir manqanın vəziyyəti özündən əvvəlki manqanın vəziyyətindən asılı deyil, yəni manqaların yerləşmələrində heç bir korelyasiya yoxdur. Real zəncirdə isə manqaların fəzadakı vəziyyətləri bir-birindən asılıdır. Manqalar arasındakı məsafə artdıqca bu korelyasiya zəifləyir və bir-birindən kifayət qədər uzaqda olan manqalar arasında korelyasiya pozulur. Əgər bir-birindən asılı olan manqaları düz xətlə birləşdirsək (şəkil 1.9) bu xətlərin istiqamətləri bir-birindən asılı olmayacaqdılar. Bu, o deməkdir ki, n -manqadan (monomerdən) ibarət real zənciri uzunluğu A olan N qeyri-asılı statistik elementlərə bölmək olar.

Zəncirin fəzadakı vəziyyəti qonşu hissələrin fəzadakı vəziyyətindən asılı olmayan A uzunluqlu hissəsi termodinamik seqment və ya Kun seqmenti adlanır.

Hər bir seqment s -monomerdən ibarət olsa seqmentlərin N sayı polimerlərin polimerləşmə dərəcəsi (n) ilə aşağıdakı kimi ifadə olunur

$$N = \frac{n}{s} \quad (1.17)$$

Sərt çubuq kimi maksimal dartılmış polimer zəncirinin hidrodinamik uzunluğu seqmentin uzunluğu (A) ilə

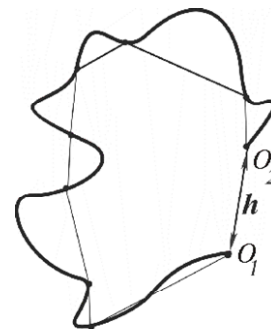
$$L = A \cdot N \quad (1.18)$$

kimi əlaqədardır.

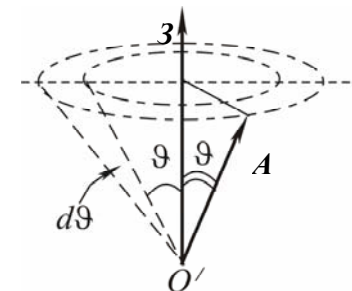
Polimer zəncirinin mümkün olan konformasiyalarının sayı və ya zəncirin termodinamik ehtimalı (W) Qauss düsturu ilə təyin olunur

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi N \cdot A^2} \right)^{1/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} \quad (1.19)$$

Qauss paylanmasına tabe olan yumaqlar Qauss yumaqlar adlanırlar. Qauss paylanmasının (1.19) düsturunu almaq üçün hər birinin uzunluğu A olan N seqmentindən ibarət polimer zənciri götürək. Belə zəncirin konformasiyasını xarakterizə etmək üçün ən əlverişli parametr zəncirin başlanğıcı (O_1) ilə sonunu (O_2) birləşdirən \vec{h} vektorudur (şəkil 1.9)



Şəkil 1.9.



Şəkil 1.10.

Polimer molekulunun başlanğıcını xyz koordinat sisteminin başlanğıcı kimi götürək və seqmenti xarakterizə edən \vec{A} vektorunun Z oxu istiqamətindəki proyeksiyasının orta qiymətini (\vec{A}_z) tapaq (şəkil 1.10). Bir seqmentin \vec{A} vektorunun Z oxuna proyeksiyası $A_z = A \cos v$. Verilmiş seqmentin \vec{A} vektorunun Z oxu ilə v ilə və $v + dv$ bucaqları intervalında olan bucaq əmələ gətirməsi ehtimalı (seqmentlərin oriyentasiyaları ixtiyaridir) uyğun cisim bucağının qiymətilə düz mütənasibdir.

Cisim bucağının tam qiyməti 4π olduğundan \vec{A}_Z - in qiyməti

$$\vec{A}_Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi A \cdot \cos \vartheta \sin \vartheta \cdot d\vartheta = 0 \quad (1.20)$$

olar.

Göründüyü kimi, zəncirin seqmentini xarakterizə edən \vec{A} vektorunun ixtiyari seçilmiş Z oxunun istiqaməti üzrə proyeksiyasının orta qiyməti sıfıra bərabər olur. ($\vec{A}_Z = 0$). Alınan nəticə təbiidir, çünki, istənilən seqmentin Z -oxunu müsbət və mənfi istiqamətlərinə nəzərən oriyentasiyası eyni ehtimallıdır. Əgər biz \vec{A}_Z^2 -kəmiyyətini, yəni \vec{A} -nın Z -oxu üzrə proyeksiyasının kvadratının orta qiymətini hesablasaq başqa bir nəticə alarıq

$$\vec{A}_Z^2 = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi \sin \vartheta (A \cos \vartheta)^2 \cdot d\vartheta = \frac{A^2}{3} . \quad (1.21)$$

Analoji olaraq \vec{A}_x^2 və \vec{A}_y^2 proyeksiyaları üçün də eyni qiymət

$$\vec{A}_x^2 = \vec{A}_y^2 = \frac{A^2}{3} \quad (1.22)$$

alınır.

\vec{h} vektorunun Z oxu istiqamətində proyeksiyasın Z -lə işarə edək. Z -in qiyməti zəncirin seqmentinin Z -oxuna nəzərən müsbət və mənfi oriyentasiyalarının (N_1 və N_2) fərqi ilə mütənasib olduğundan

$$Z = (\vec{A}_z^2)^{1/2} \cdot (N_1 - N_2) \quad (1.23)$$

yaza bilərik.

Aydındır ki, xüsusi halda

$$N_1 = N_2 = \frac{N}{2} \quad (1.24)$$

yazmaq olar.

Burada N -molekuldakı seqmentlərin sayıdır. (1.23)-dən göründüyü kimi, bu şərt $Z=0$ qiymətinə uyğun gəlir. Z -proyeksiyasının paylanması tapmaq üçün tutaq ki, N_1 və N_2 ədədləri $N/2$ -dən az da olsa (məsələn, α qədər) fərqlənirlər

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{N}{2} + \alpha \\ N_2 &= \frac{N}{2} - \alpha \end{aligned} \quad (1.25)$$

Onda

$$Z = (\vec{A}_z^2)^{1/2} \cdot (N_1 - N_2) = 2\alpha (\vec{A}_z^2)^{1/2} \quad (1.26)$$

olar. $N_1 - N_2 = 2\alpha$ şərtini ödəyən konformasiyanın olma ehtimalı

$$W_\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \alpha\right)! \left(\frac{N}{2} - \alpha\right)!} \quad (1.27)$$

olar. α^2/N^2 həddini və ondan yüksək tərtibli hədləri nəzərə almasaq

$$\ln W_\alpha = B - \frac{2\alpha^2}{N} \quad (1.28)$$

yazmaq olar. Burada B - α daxil olmayan hədlərin cəmidir. Buradan

$$W_\alpha = B' e^{-\frac{2\alpha^2}{N}} \quad (1.29)$$

ifadəsi alınır. B' normallaşma şərtindən tapılır

$$\int_{-\frac{1}{2}(N_1 - N_2)}^{+\frac{1}{2}(N_1 - N_2)} W_\alpha \cdot d\alpha = 1 \quad (1.30)$$

$$B' = \left(\frac{2}{\pi \cdot N} \right)^{1/2} \quad (1.31)$$

α -parametrinin $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ intervalındakı qiymətlərinə uyğun olan konformasiyaların ehtimalı isə

$$W_\alpha \cdot d\alpha = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2\alpha^2}{N}} \cdot d\alpha \quad (1.32)$$

olar. (1.21) və (1.26) ifadələrini (1.32)-də nəzərə alsaq.

$$W_z \cdot dz = \left(\frac{3}{2\pi N \cdot A^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3z^2}{2NA^2}} \cdot dZ \quad (1.33)$$

yaza bilərik. Bu isə zəncirin sonunun Z oxu üzrə olan proyeksiyasının Z ilə $Z + dZ$ arasında olma ehtimalıdır. Onda W_z funksiyası zəncirinin sonunun Z -koordinatının paylanma funksiyası olacaqdır. Uyğun olaraq zəncirin sonunun x və y proyeksiyaları üçün

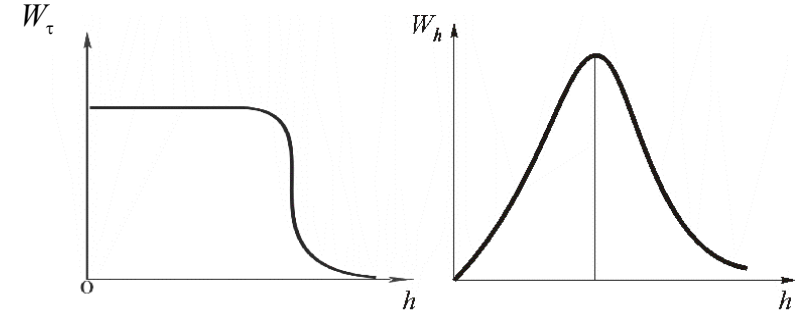
$$W_x = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3x^2}{2NA^2}} \quad (1.34)$$

$$W_y = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3y^2}{2NA^2}} \quad (1.35)$$

alırıq. Üç qeyri-asılı hadisədən ibarət mürəkkəb hadisənin ehtimalı bu ehtimalların hasilinə bərabər olduğundan polimer zəncirinin sonunun $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ həcmində olması ehtimalı

$$W_\tau \cdot d\tau = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} \cdot d\tau \quad (1.36)$$

olar. Burada $h^2 = x^2 + y^2 + z^2$ işarə edilmişdir.



Şək. 1.10

Şək. 1.11

W_τ -ehtimalının h -dan asılılıq qrafiki Şək. 1.11-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, ən böyük ehtimal $h=0$ qiymətinə, yəni zəncirin uclarının üst-üstə düşdüyü hala uyğun gəlir. Bu \vec{h} vektorunun üçölçülü fəzada bütün istiqamətlərinin eyni ehtimalı olmasının nəticəsidir.

İndi isə \vec{h} vektorunun istiqamətindən asılı olmayaraq, yəni makromolekulun sonunun fəzadakı vəziyyətindən asılı olmayaraq verilmiş h uzunluğunu alma ehtimalını tapaq. Bu ehtimal W_τ ilə kürə layının $4\pi h^2 dh$ həcminin hasilini ilə mütənasibdir. Beləliklə, \vec{h} vektorunun h uzunluğunun paylanma funksiyası

$$W_h = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2NA^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} \cdot h^2 \quad (1.37)$$

olacaqdır. $W_h dh$ - \vec{h} vektorunun uzunluğu h ilə $h + dh$ arasında olan molekulların dn/n nisbi sayına bərabərdir. Bu funksiyanın qrafiki 1.12-ci şəkildə göstərilmişdir. Qrafik Gauss paylanmasına uyğun olduğundan (1.37) paylanması doğru olan makromolekullara Gauss zəncirləri və Gauss yumaqları deyilir. Bu funksiya $h = h_m$ olduqda maksimum qiymət alır. Bu halda

$$\frac{dW_h}{dh} = 2h_m e^{-\frac{3h_m^2}{2NA^2}} - \frac{2h_m}{\frac{2}{3}NA^2} e^{-\frac{3h_m^2}{2NA^2}} \cdot h_m^2 = 0 \quad (1.38)$$

olur və buradan h_m^2 üçün

$$h_m^2 = \frac{2}{3} NA^2 \quad (1.39)$$

alırıq.

W_h -in vasitəsilə \bar{h} üçün

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot h_m \quad (1.40)$$

qiyməti alınır. Nəhayət \bar{h} və \bar{h}^2 üçün

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot h_m = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} NA^2 \quad (1.41)$$

$$\bar{h}^2 = N^{1/2} \cdot A \quad (1.42)$$

ifadələrini tapırıq. Makromolekulun ucları arasındakı məsafənin orta (1.41), orta kvadratın (1.42) və ən çox ehtimallı (1.39) qiymətlərini müqayisə etdikdə görürük ki, onların qiymətləri bir-birindən qismən fərqlənirlər.

Polimer zəncirinin hidrodinamik uzunluğunun (L), onun ucları arasındakı məsafənin orta kvadratik uzunluğuna $(\bar{h}^2)^{1/2}$ nisbəti zəncirin yığılması dərəcəsini xarakterizə edir

$$\frac{L}{(\bar{h}^2)^{1/2}} = \frac{NA}{A \cdot \sqrt{N}} = \sqrt{N} \quad (1.43)$$

Bu düsturdan görünür ki, polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca onun zənciri daha çox yığılmış olur.

Makromolekulların ölçüləri eyni zamanda onun ətalət radiusunun $(\bar{R}^2)^{1/2}$ orta qiyməti ilə də xarakterizə oluna bilir. Gauss

yumaqları üçün $(\bar{R}^2)^{1/2}$

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{1}{6} (\bar{h}^2)^{1/2} \quad (1.44)$$

qiymətinə bərabər olur.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, polimer zəncirinin atomları arasındakı rabitələr bir-biri ilə ciddi fiksə olunmuş valent bucaqları təşkil edirlər və bu bucaqlar atomların istilik hərəkətləri nəticəsində və ya molekullararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində çox cüzi deformasiyalara uğrayırlar. Sərbəst üzvlü zəncirlər üçün alınmış (1.36) paylanmasını valent bucaqları fiksə olunmuş real zəncirlər üçün tətbiq etdikdə belə zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin qiyməti üçün

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \quad (1.45)$$

ifadəsi alınır. Beləliklə, \bar{h}^2 manqaların sayı ilə mütənasib olduğundan, demək olar ki, fiksə olunmuş valent bucaqları olan zəncir üçün də statistik seqmentin A uzunluğunun seçilmiş uyğun qiymətləri üçün (1.36) paylanması öz qüvvəsində qalır.

Qeyd edək ki, real polimer zəncirinin statistik seqmentlərə necə bölünməsi məsələsi çox böyük maraq doğurur. Bir tərəfdən bir statistik seqmentdə olan manqaların və ya manqalararası rabitələrin sayı kifayət qədər çox olmalıdır ki, seqmentlər qeyri asılı oriyentasiya edə bilsinlər. Digər tərəfdən statistik metodu tətbiq edə bilmək üçün seqmentlərin sayı az olmamalıdır ($N \geq 10$). Kun göstərmişdir ki, bu modeli real polimer zəncirlərinə tətbiq etmək üçün daha bir vacib şərtin ödənilməsi zəruridir. Model kimi qəbul olunmuş sərbəst üzvlü zəncirin $L = N \cdot A$ tam uzunluğu valent bucaqları pozulmayan real zəncirin hidrodinamik (L) uzunluğuna bərabər olmamalıdır.

$$L = N \cdot l \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (1.46)$$

Burada l -karbon zəncirli polimerlərdə rabitənin uzunluğudur. Belə halda seqmentin A uzunluğu üçün iki düstur alırıq.

$$A \cdot N = L$$

$$\bar{h}^2 = A^2 N \quad (1.47)$$

Buradan

$$A = \frac{\bar{h}^2}{L} \quad (1.48)$$

olur. Bununla da biz istənilən Gauss zənciri üçün seqmentin uzunluğunu birqiymətli ifadəsini almış oluruq. Xüsusi halda valent bucaqları fiksə olunmuş və manqaları sərbəst fırlanan karbozəncir polimerlər üçün (1.45), (1.46) və (1.48)-dən karbon zəncirli polimer üçün

$$A = \frac{l}{\sin \frac{\mathcal{G}}{2}} \left(\frac{1 - \cos \mathcal{G}}{1 + \cos \mathcal{G}} \right) \quad (1.49)$$

ifadəsi alınır.

§1.4. Polimer zəncirinin termodinamik və kinetik mütəhərriqliyi

Termodinamik mütəhərriqlik polimer zəncirinin istilik hərəkətinin təsiri ilə onun əyilmə qabiliyyətinə deyilir. Termodinamik mütəhərriqlik kəmiyyətcə zəncirin iki müxtəlif vəziyyətindəki enerjilər fərqi ilə xarakterizə olunur. Termodinamik mütəhərriqlik makromolekulun tarazlıq halında aldığı konformasiyalarla əlaqədar olduğu üçün bəzən tarazlıq mütəhərriqliyi də adlanır. Termodinamik mütəhərriqlik makromolekulun zəncirinin sərbəst üzv fırlanması üçün hesablanmış ölçüləri ilə əlaqədardır. Real polimer zəncirində fırlanma bu və ya digər dərəcədə tormozlanmış olduğundan makromolekulun ölçüləri

(1.45) düsturu ilə ifadə olunur. Real zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin sərbəst fırlana bilən zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəyə nisbəti (σ)

$$\sigma = \left(\frac{\bar{h}_{real}^2}{\bar{h}_{srb}^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{1/2} \quad (1.50)$$

ifadəsinə bərabərdir və göründüyü kimi, bu nisbət dönmə bucağından asılıdır.

Real polimer zəncirləri sərbəst üzvlü polimer zəncirlərindən eyni zamanda manqalarının özləri daxil olmayan qonşu rabitələrin istiqamətləri ətrafında sərbəst fırlanmasının olmaması ilə də fərqlənirlər. Doğrudan da, real polimer zəncirlərinin manqaları qonşu rabitənin istiqaməti ətrafında tormozlanmış fırlanma hərəkəti edir, yəni potensial enerjinin bir minimumunun qiymətinə (u_1) uyğun vəziyyətdən digər minimum qiymətinə (u_2) uyğun vəziyyətə keçir (şəkil 1.5). Bu cür fırlanma bir-birinə yaxın manqalar arasında müəyyən korelyasiyanın olması ilə əlaqədardır və makromolekulun statistik seqmentinin uzunluğunu artırır. Hesablamalar göstərir ki, simmetrik qarşılıqlı təsir potensialı olan hal üçün makromolekulun uclarının arasındakı orta kvadratik məsafənin qiyməti

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 - \overline{\cos \mathcal{G}}}{1 + \overline{\cos \mathcal{G}}} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (1.51)$$

olur. Burada $\overline{\cos \varphi}$ tormozlanma fırlanma bucağının kosinusunun orta qiymətidir. Beləliklə, sərbəst fırlanma olmadıqda seqmentin uzunluğu üçün

$$A = \frac{l}{\sin \frac{\mathcal{G}}{2}} \cdot \frac{1 - \overline{\cos \mathcal{G}}}{1 + \overline{\cos \mathcal{G}}} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (1.52)$$

ifadəsini alırıq. Daxili fırlanma çox tormozlanıbsa, yəni fırlanma bucağı $\overline{\cos \varphi}$ kiçikdirsə, eləcə də σ -da böyük olacaqdır.

Beləliklə, σ -parametri tarazlıq mütəhərriqliyinin kəmiyyət ölçüsü ola bilər.

Polimer zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə θ -həllədicilərdə və çox duru məhlullarda təcrübi olaraq tapılır $[(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}]$. Onda

$$\sigma = \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{\text{ср}}^2)^{1/2}} \quad (1.53)$$

olar. σ - böyük olduqda polimer zəncirinin tarazlıq mütəhərriqliyi kiçik olur.

Polimer zəncirinin mütəhərriqliyini bu zəncirin statistik Kun seqmentinin A uzunluğu ilə də xarakterizə etmək olar. Lakin unutmamaq lazımdır ki, statistik seqment real zəncirin istilik hərəkətində olan hissəsi olmayıb, baxılan modeldə qəbul olunmuş bir "fiktiv" anlayışdır. Aydın ki, son dərəcədə (tam) mütəhərrik olan zəncir üçün bütün manqaların vəziyyətləri bir-birindən asılı olmur və bu zaman seqmentin uzunluğu bir manqanın uzunluğuna bərabər olur. Manqalar arasında korelyasiya artdıqda zəncirin sərtliyi artır, bu isə öz növbəsində seqmentin uzunluğunun artmasına səbəb olur. Son dərəcə sərt polimer zəncirləri üçün seqmentin uzunluğu zəncirin hidrodinamik L -uzunluğuna bərabər olur. Aşağıdakı 1.3 cədvəlində bir sıra polimerlərin tarazlıq mütəhərriklərinin (σ), Kun seqmentinin uzunluğunun qiymətləri və seqmentdəki monomerlərin sayı verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, polimer zəncirinin tarazlıq mütəhərriqliyi və Kun seqmentinin uzunluğu makromolekulun kimyəvi quruluşundan asılı olaraq müxtəlif qiymətlər alır.

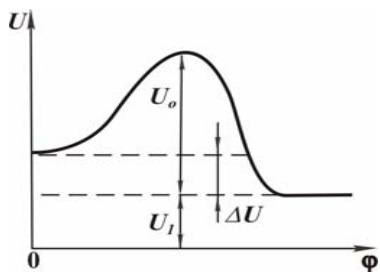
Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi hallarda σ -nın kiçik qiymətlər olması daxili fırlanmanın daha sərbəst olması ilə deyil, bu fırlanmaya mane olan böyük potensial çəpərin olması ilə əlaqədar olur. Bundan əlavə, molekullararası qarşılıqlı təsirlərin zəncirin mütəhərriqliyinə təsiri böyük rol oynayır.

Polimer zəncirinin tarazlıq mütəhərriqliyini xarakterizə etmək üçün istifadə olunan ən əlverişli parametrlərdən biri Flori tərəfindən daxil edilmiş mütəhərriklik parametri (f₀). Bu parametr makromolekulda olan mütəhərrik rabitələrin ümumi rabitələrin hansı hissəsini təşkil etdiyini göstərir. Nəzəri olaraq göstərilmişdir ki, f₀>0,63 olduqda polimer zəncirin mütəhərrik, f₀<0,63-olduqda isə sərt hesab etmək olar.

Cədvəl 1.3

Polimer	$\sigma = \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{\text{ср}}^2)^{1/2}}$	Kun seqmenti $\frac{0}{A}$	Seqmentdəki monomerlərin sayı
Polidimetilsiloksan	1,4÷1,6	14,0	4,3
Polibutadien	1,7	-	-
Təbii kauçuk	1,7	-	-
Polibutilen	2,2	18,3	7,3
Polietilen	2,3÷2,4	20,8	8,3
Polistrirol	2,2÷2,4	20,0	7,9
Polivinilxlorid	2,8	29,6	11,7
Polimetilmetakralat	2,2	15,1	6,0
Poliqeksilmetakrilat	2,4	21,7	8,6
Polimetilakrilat	-	20,0	-
Biopolimerlər	-	2400	-
Sellülozanın törəmələri	4,0-4,5	100-250	-

Kinetik mütəhərriklik polimer zəncirinin bir enerji halından digər enerji halına keçmə sürətini xarakterizə edir və kimyəvi reaksiyanın sürətinə analogi olaraq aktivləşmə enerjisi və ya potensial çəpərlə (U_0) (şəkil 1.13) təyin olunur.



Şəkil 1.13

Kinetik mütəhərriklik özünü istənilən xarici sahələrdə bürzə verir. Xarici sahənin enerjisi ilə fırlanmanın aktivləşmə çəpərinin qiymətləri arasındakı nisbətdən asılı olaraq polimer zənciri sahənin təsiri ilə müxtəlif dərəcədə açıla bilər, yəni kinetik mütəhərriklik müxtəlif qiymətlər ala bilər. Bu kəmiyyət potensial çəpərin qiymətindən, molekulyar kütlədən, polimerin nə dərəcədə torlu quruluşa malik olmasından və temperaturdan asılıdır.

Fırlanmanın potensial çəpəri qonşu manqaların atomları və atom qruplarının qarşılıqlı təsirləri ilə müəyyən olunur və əvəzləyicilərin polyarlıqından asılıdır. Potensial çəpərin ideal qaz halında olan cisimlər üçün hesablanan və cədvəldə göstərilən qiymətlərin real cisimlərin xassələrini əks etdirmir və yalnız bu xassələri keyfiyyətcə xarakterizə edir.

Kinetik mütəhərriklik zəncirin mütəhərriklik göstərməyə başlayan ən kiçik parçasına bərabər olan kinetik seqmentin uzunluğu ilə də xarakterizə oluna bilər. Kinetik seqmentin uzunluğu polimerlərin xassələrini xarici sahələrdə tədqiq etməklə təyin olunur.

Bütün deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olur ki, daha çox mütəhərrik zəncirə malik olan polimer termodinamik və kinetik mütəhərrikliklərin kiçik, sərt zənciri polimerlər isə hər iki mütəhərrikliyin böyük qiymətləri ilə xarakterizə olunurlar.

Fırlanmanın potensial çəpərlərinin qiymətləri qonşu

manqaların qarşılıqlı təsirləri ilə xarakterizə olunduğu üçün polimerin molekulyar kütləsindən asılı deyildir. Lakin polimer zəncirinin yığılma dərəcəsi molekulyar kütlə böyük olduqda daha böyük olur. Ona görə də uzun makromolekullar daha böyük kinetik mütəhərrikliyə malik olurlar.

Makromolekulların arasındakı kimyəvi rabitələr fəza toru yaradırlar və bu tor onların yürüklüyünü məhdudlaşdırır. Əgər hər iki zəncirə hətta bir eninə kimyəvi rabitə düşürsə, onda zəncirlər bütövlükdə yerlərini dəyişə bilmirlər. Lakin bu halda manqalar öz hərəkətlərini saxlayırlar. Seyrək fəza toru olan halda, torun düyünləri arasındakı parçanın molekulyar kütləsi kinetik seqmentin molekulyar kütləsindən çox böyük olduqda zəncir daha mütəhərrik olur. Lakin torun düyünləri arasındakı parçanın molekulyar kütləsi kinetik seqmenti molekulyar kütləsindən kiçik olduqda isə tor sərt olur və zəncir mütəhərriklik olmur.

Temperaturun dəyişməsi molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərlə çox az təsir göstərir. Temperaturdan asılı olan yeganə qarşılıqlı təsir növləri dipol-dipol və ya oriyentasiya qarşılıqlı təsirləridir. Ona görə də temperaturun dəyişməsi fırlanmanın potensial çəpərlərinin (U_0) və ΔU -n qiymətlərini dəyişmək (şəkil 1.13). Lakin temperatur artdıqda molekulların kinetik enerjiləri və deməli, onların potensial çəpəri aşmaq imkanları artır. Bu zaman manqaların dönmə sürəti və kinetik mütəhərriklik artır.

Polimer zəncirlərinin mütəhərrikliyi polimerlərin xassələrinə güclü təsir göstərir. Lakin mütəhərrikliklə yanaşı polimerlərin xassələri eyni zamanda makromolekulların qarşılıqlı yerləşmələrindən onların nizamlılıq dərəcəsindən, verilmiş həcmdə qablaşmasından, bir sözlə, onların quruluşundan da kifayət qədər güclü asılıdır.

II Fəsil

Polimerin elastiklik və reoloji xassələri

İstənilən cisim ona tətbiq olunan və heç bir qüvvə ilə kompensə olunmayan xarici qüvvələrin təsiri altında əvəzləyici qüvvənin istiqamətində təcil alır. Əgər qüvvənin təsiri cisimdə yaranan gərginliklər vasitəsilə tam və ya qismən kompensə olunarsa, onda bu gərginliklər cismin daxili quruluşunu dəyişirlər ki, bunun da nəticəsi olaraq cismin forması və həcmi dəyişir, yəni cisim deformasiyaya uğrayır. Bu deformasiyalar dönmə və dönməyən olurlar. Xarici qüvvənin təsiri ilə cisimlərin dönmə (elastik) və dönməyən (özlü və ya plastik) deformasiyalarını öyrənən elm reolojiya (axma) adlanır. Xarici qüvvənin təsiri nəticəsində deformasiyaya uğrayan cisim gərginlik altında olur. Əgər bu gərginlik qüvvənin təsiri kəsildikdə ani yox olursa, bu cür cisimlər elastiki cisimlər adlanırlar və deformasiyaya uğradıqda onların halı Hük qanunu ilə xarakterizə olunur

$$\sigma = G \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

burada σ – sürüşmə gərginliyi, G –sürüşmə modulu, ε – cismin nisbi deformasiyasıdır (adsız kəmiyyətdir).

Əksinə, cisim dönməyən deformasiyaya uğradıqda, yəni axdıqda, gərginlik qısa müddətdə yox olur və cismin struktur elementlərinin, yəni cismin təşkil olunduğu hissəciklərin yerdəyişməsi hesabına yenidən bərpa olunur. Əgər bu halda cismin forması və struktur elementləri heç bir dəyişikliklərə məruz qalmırlarsa, bu cür cisim ideal özlü cisim adlanır və Nyuton qanunu ilə təsvir olunur

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.2)$$

Burada σ –sürüşmə gərginliyi, ε – t müddətində təsir edən qüvvə hesabına cismin yaranan nisbi uzanmasıdır. (2.1) və (2.2) tənliklərindən G və η kəmiyyətləri maddi sabitdirlər və onların qiymətləri yalnız cismin kimyəvi tərkibindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu kəmiyyətlər yalnız ideal elastiki və ideal özlü cisimlər üçün maddi sabitlər hesab oluna bilərlər. Lakin real cisimlər bu xassələrə malik ola bilmirlər, başqa sözlə heç bir cisimdə gərginlik nə sonsuz böyük zaman ərzində qala bilməz, nə də sonsuz kiçik zaman ərzində yox ola bilməz. Ona görə də cismin ideal elastik (Hük qanunu) və ideal özlü (Nyuton qanunu) halları arasındakı xassələrini xarakterizə etmək üçün gərginliyin itməsi müddəti və ya relaksasiya müddəti adlanan kəmiyyətdən istifadə olunur. Deformasiya nəticəsində cismin forması az dəyişirsə, o ideal cisim halına daha yaxındır. Başqa sözlə, cisimdə gərginlik ya həmişə eyni olur, ya da böyük sürətlə (kiçik müddətdə) yox olur və ya böyük sürətlə (kiçik müddətdə) bərpa olur. Yalnız belə kənar hallarda maddi sabitlər birqiymətli ola bilər.

§2.1. Elastik deformasiya

Cismə təsir edən qüvvənin, bu cismin səth elementinə normal və ya toxunan istiqamətdə yönəlməsindən asılı olaraq uzununa və sürüşmə deformasiyaları müşahidə olunur (şəkil 2a, b)

Qeyd etmək lazımdır ki, çubuğun uclarına təsir edən

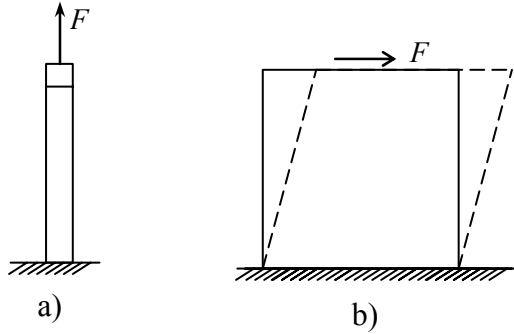
normal qüvvənin təsiri ilə dartılması zamanı həm uzununa, (ε_{uz}) həm də eninə deformasiya (ε_{en}) baş verir, uzununa deformasiya zamanı elastiklik modulu və ya Yunq modulu (E)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_{y3}} \quad (2.3)$$

kimi təyin olunur.

Uzununa deformasiyanın nisbi qiymətinin (ε_{uz}) eninə deformasiyanın nisbi qiymətinə (ε_{en}) olan nisbətinin mütləq qiyməti Puasson əmsalı adlanır

$$\gamma = \frac{|\varepsilon_{en}|}{|\varepsilon_{y3}|} \quad (2.4)$$



Şəkil 2.1.

Puasson əmsalı adsız kəmiyyət olaraq uzununa dartılma ilə müşayiət olunan eninə sıxılmanın ölçüsünü xarakterizə edir. Əgər (2.1) və (2.3) münasibətləri ödənilsə, onda gərginliyin və deformasiyanın bütün qiymətlər diapazonunda $\sigma = f(\varepsilon)$ asılılığı qrafik olaraq koordinat başlanğıcından keçən düz xəttlə ifadə olunacaq və G və E kəmiyyətləri sabit olub, cismin xassələrini tam xarakterizə edəcəklər.

Elastiklik xassələrinə malik olan cisimləri iki qrupa bölmək olar. Qruplardan birinə daxil olan cisimlər xarici qüvvələrin təsiri qarşı, başqa sözlə öz formalarının dəyişməsinə qarşı çox güclü müqavimət göstərir və çox kiçik dönmə deformasiyaya uğrayırlar. Belə cisimlər həm kristallik, həm də amorf halda ola bilərlər. Digər qrupa daxil olan cisimlər isə öz formalarını asanlıqla dəyişən və çox böyük dönmə deformasiya edən cisimlərdir. Belə cisimlərə qazları, kauçuku və rezini aid etmək olar.

Kristallik qəfəsdə atomlar, molekullar və ionlar ehtəzafələrdə yerləşirlər ki, onların qarşılıqlı itələmə və cazibə qüvvələri bir-biri ilə tarazlaşmış olsunlar. Xarici qüvvələrin təsiri ilə bu tarazlıq pozulur. Əgər xarici qüvvələr atom və ionları bir-birindən aralamağa çalışırlarsa onda onların arasında xarici qüvvələrə qarşı yönəlmiş cazibə qüvvələri yaranır, əgər xarici qüvvələr atom və ionları bir-birinə yaxınlaşdırmağa çalışırlarsa ani itələmə qüvvələri meydana çıxır. Beləliklə, xarici deformasiya etdirici qüvvələr daxili qarşılıqlı təsir qüvvələrinə qarşı iş görürlər, başqa sözlə, kristalların elastikliyi energetik xarakter daşıyır.

Kristallarda qarşılıqlı təsir enerjisi çox böyük olduğundan onlar öz formalarının dəyişməsinə qarşı çox böyük müqavimət göstərir. Ona görə də çox böyük xarici qüvvələrin təsiri altında belə kristallar çox kiçik deformasiyaya uğrayırlar, yəni çox kiçik elastik deformasiyaya malik olurlar.

Şüşə tipli kiçik molekullu birləşmələrdə atom və molekulların yüüklüyünün az olması və yüksək qablaşma sıxlığına malik olması nəticəsində qarşılıqlı təsir enerjisi çox böyük olur və ona görə də kristal cisimlərdə olduğu kimi, bu maddələr də çox kiçik elastik deformasiyaya

malik olurlar.

Qazlar da elastiklik xassələrinə malikdirlər. Doğrudan da, qazı qapalı qabda sıxdıqda onun təzyiqi artır, yəni qazı sıxan xarici qüvvəyə müqavimət göstərir. Beləliklə, qaz elastik cisimdir və o, həcmi elastikliyə malikdir. Qazların elastikliyi onun molekullarının istilik hərəkəti hesabına meydana gəldiyinə görə kinetik xarakter daşıyır və T temperaturunda hündürlüyü l , oturacağı sahəsi S olan silindirdəki ideal qazı sıxsaq onun həcmi və təzyiqinin dəyişməsinə $PV = RT$ hal tənliyindən tapa bilərik:

$$PdV + VdP = 0 \quad (2.5)$$

Buradan

$$dP = -P \frac{dV}{V} = -P \frac{Sdl}{S \cdot l} = -P \frac{dl}{l} \quad (2.6)$$

və ya

$$dP = -PZ \quad (2.7)$$

olar. Burada $Z = dl/l$ işarə edilmişdir.

Huk qanununa uyğun olan bu ifadədən görürük ki, təzyiqin dP artması xarici qüvvələrə qarşı yönəlib, başlanğıc təzyiq isə elastiklik modulunun rolunu oynayır.

Elastiklik modulunun qiyməti elastiklik qüvvəsinin təbiətindən asılıdır. Elastikliyin təbiəti energetik xarakter daşıyan metallarda və minerallarda elastiklik modulu böyük, kinetik xarakter daşıyan qazlarda isə kiçik qiymətlər alır.

Elastiklik qüvvələrinin təbiətlərinin müxtəlifliyi elastiklik modulunun qiymətinə və deformasiyanın istilik effektinə təsir göstərir.

Kristallarda temperatur artdıqca atom və ionların tarazlıq vəziyyətləri aralarındakı məsafələr artır, qarşılıqlı təsir qüvvələri zəifləyir. Bu zaman onların deformasiya olunması asanlaşır, yəni elastiklik modulu azalır.

Qazlarda isə temperaturun artması ilə istilik hərəkətinin intensivliyi və deməli, təzyiq artır.

Kristallik cisimlər deformasiyaya uğradıqda soyuyurlar, xarici qüvvələrin təsiri kəsildikdən sonra isə qızır. Qaz sıxılma deformasiyasına uğradıqda qızır, xarici qüvvənin təsiri kəsildikdən sonra isə genişlənərək soyuyur.

§2.2. Dönməyən deformasiyalar

Cismin axması qeyri-elastik dönməyən deformasiyadır. Cismin axması onun molekullarının xarici qüvvələrin təsiri ilə bir-birinə nəzərən dönməyən yerdəyişməsidir. Bu zaman cisimdə molekulların yerdəyişməyə əks istiqamətdə yönələn daxili sürtünmə qüvvələri əmələ gəlir. Axma prosesi bütün cisimlərdə, o cümlədən bərk, maye və qazlarda müşahidə olunur, lakin daxili sürtünmə qüvvələrinin təbiəti cisimlərin müxtəlif aqreqat və faza hallarında müxtəlif olur.

Qaz halında molekullararası məsafələr böyük olduğundan qarşılıqlı təsirlər zəif olduğu üçün molekulların yürüklüyünə az təsir göstərir.

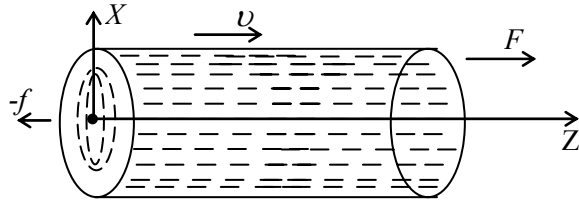
Molekullar əsasən sərbəst düzxətli irəliləmə hərəkətləri edirlər və yalnız bir-birləri ilə toqquşduqları zaman sürətlərini və hərəkət istiqamətlərini dəyişirlər. Molekulların toqquşması zamanı müxtəlif sürətlərlə hərəkət edən laylar arasında enerji mübadiləsi baş verir ki, bu da daxili sürtünmə qüvvələrinin yaranmasına

səbəb olur. Beləliklə, qazlarda daxili sürtünmə onların molekullarının istilik hərəkəti nəticəsində yaranır və elə ona görə də kinetik xarakter daşıyır. Qazın temperaturu artdıqda molekulların toqquşmalarının sayı artır və ona görə də daxili sürtünmə artır.

Kristallarda atom və molekulların irəliləmə hərəkəti çətinləşmiş olur və axma kristallik qəfəsin müstəvilərinin bir-birinə nəzərən sürüşməsi vasitəsilə həyata keçir. Bu zaman qəfəsin müstəviləri arasında axmağa mane olan qarşılıqlı təsirlər dəf olunur. Beləliklə, kristallarda daxili sürtünmə energetik xarakter daşıyır.

Mayelərdə molekulların yürüklüklərinin qazlardakı kimi olmasına baxmayaraq sıxlığın böyük olması hesabına molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər böyük olur və onların hərəkəti üçün, yəni mayenin axması üçün, bu təsirlər dəf olunmalıdır. Bu səbəbdən mayelərdə də, bərk cisimlərdə olduğu kimi, daxili sürtünmə energetik xarakter daşıyır.

Əgər hər hansı boru ilə axan mayeni şərti olaraq konsentrik silindrik laylara bölsək, bu layların müxtəlif sürətlərlə hərəkət etdiyini müşahidə etmək olar (şəkil 2.2). Borunun bilavasitə divarına yapışmış layın sürəti sıfıra bərabər olur (lay tərənəməzdir), borunun ortasındakı layın axma sürəti isə ən böyük olur. Beləliklə, mayenin hərəkətinə perpendikulyar istiqamətdə



Şəkil 2.2.

(X oxu istiqamətində) müəyyən dv/dx sürət qradienti mövcud olur.

Ümumi halda sürət qradienti dəyişən kəmiyyətdir. Sürətlərin paylanması sabit saxlamaq üçün xaricdən daxili f sürtünmə qüvvəsinə qiymətcə bərabər, istiqamətcə əks olan F qüvvəsi tətbiq olunmalıdır. Bu tətbiq olunan qüvvə sürət qradienti ilə Nyuton qanunu ilə

$$-f = F = \eta S \frac{d\vartheta}{dx} \quad (2.8)$$

kimi ifadə olunur. Burada S -mayenin laylarının bir-birinə toxunan səthlərinin sahəsi, η -özlülük əmsalı və ya özlülükdür.

Mayenin axma sürəti dönməyən sürüşmə deformasiyasının sürəti (D) olduğundan

$$g = \frac{dD}{dt} \quad (2.9)$$

yazmaq olar. Buradan

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{d^2D}{dx \cdot dt} \quad (2.10)$$

yaza bilərik. dD/dx - nisbi sürüşmə deformasiyası olduğundan

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.11)$$

olar. (2.10), (2.11) və $\sigma = F/S$ ifadələrindən

$$\sigma = \eta_{cup} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.12)$$

alarıq. Beləliklə, sürüşmə gərginliyi nisbi sürüşmənin sürəti ilə düz mütənasib olur

§2.3. Özlü elastik deformasiya

Yuxarıda biz ideal deformasiya proseslərinə, bərk cisimlərin Huk qanununa tabe olan elastik deformasiyanın və mayelərin Nyuton qanununa tabe olan axmasına baxdıq.

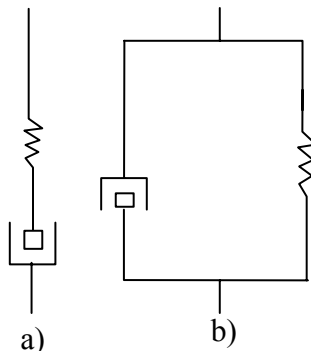
Real cisimlərdə deformasiya prosesi zamanı göstərilən qanunlardan əsasən iki növ kənarçıxmalar müşahidə olunur.

Belə kənarçıxmalardan biri bərk cisimlərdə gərginliklə deformasiyanın qiyməti arasında, mayelərdə isə gərginliklə deformasiyanın sürəti arasında düz mütənasiblik pozulur, başqa sözlə, Huk və Nyuton qanunları ödənmirlər.

İkincisi isə gərginliyin eyni zamanda deformasiyadan, deformasiya sürətindən və deformasiyanın zamana görə daha yüksək törəmələrindən asılı olmasıdır.

Belə anomaliya özündə həm bərk cismin, həm də mayenin xassələrini saxlayan özlü elastik adlanan cisimlər üçün xarakterikdir.

Özlü elastiki cisimlərin xassələrini əks etdirən ilk



a) Maksvell modeli

b) Kelvin modeli

modellər Maksvell və Kelvin tərəfindən verilmişdir. Maksvell modelində elastiki deformasiyanı əks etdirən yayla, dönməz axma deformasiyasını əks etdirən özlü mayedə hərəkət edən porşen ardıcıl birləşdirilmişdir (şəkil 2.3, b).

Maksvell modelində dartılmanın verilmiş sabit sürətində sabit gərginlik ani deyil, tədricən bərpa olunur və gərginliyin dəyişməsi sürüşmə deformasiyası üçün.

$$\frac{D\sigma_{max}}{Dt} = G \frac{\partial \varepsilon_{cup}}{\partial t} - \frac{\sigma_{max}}{\tau} \quad (2.13)$$

Uzanma deformasiyası üçün isə

$$\frac{\partial \sigma_{nop}}{\partial t} = E \frac{\partial \varepsilon_{v3}}{\partial t} - \frac{\sigma_{nop}}{\tau} \quad (2.14)$$

qanunları ilə ifadə olunurlar. Burada σ_{tan} - sürüşmə gərginliyi, σ_{nor} - normal gərginlik, t - deformasiya müddəti, τ - relaksasiya müddəti, $\varepsilon_{sür}$ və ε_{uz} - uyğun olaraq nisbi sürüşmə və nisbi uzanma deformasiyaları, G - sürüşmə modulu, E - elastiklik moduludur. G və E sabit kəmiyyətlərdir. Sistem sabit deformasiya halında ($\varepsilon = const$, $d\varepsilon/dt = 0$), (2.13) və (2.14) düsturları

$$\frac{d\sigma_{tan}}{dt} = -\frac{\sigma_{tan}}{\tau} \quad (2.15)$$

$$\frac{d\sigma_{nor}}{dt} = -\frac{\sigma_{nor}}{\tau} \quad (2.16)$$

şəklinə düşürlər. Ümumi halda

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau}$$

(2.17)

yazmaq olar. (2.17) ifadəsini inteqralladıqdan sonra

$$lu \frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{t}{\tau}$$

(2.18)

və ya

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

(2.19)

alırıq. Burada σ_0 gərginliyin başlanğıc $t=0$ anındakı, σ -isə t -müddətindən sonrakı qiymətidir. (2.19) ifadəsindən görünür ki, $\sigma < \sigma_0$, yəni zaman keçdikcə nümunədəki gərginlik azalır və çox böyük zaman müddətindən sonra isə o, nəzəri olaraq sıfıra qədər azalır. Lakin (2.19)-dən görüldüyü kimi, gərginliyin dəyişməsinin əsas hissəsi τ müddətində baş verir, başqa sözlə τ -müddətində gərginliyin qiyməti e -dəfə azalır. Doğrudan da, $\tau=t$ müddətindən sonra

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{e}$$

(2.20)

olur.

Sabit gərginlikdə isə ($\sigma = const$, $d\sigma/dt = 0$) (2.13) və (2.14) tənlikləri

$$G_{man} \frac{d\varepsilon_{cup}}{dt} - \frac{\sigma_{tan}}{\tau} = 0$$

(2.21)

və

$$E \cdot \frac{d\varepsilon_{uz}}{dt} - \frac{\sigma_{nor}}{\tau} = 0$$

(2.22)

şəklinə düşürlər. Buradan

$$\sigma_{man} = G_{cup} \tau \frac{d\varepsilon_{cup}}{dt}$$

(2.23)

$$\sigma_{nop} = E\tau \frac{d\varepsilon_{y3}}{dt}$$

(2.24)

alınır. (2.23) və (2.24) ifadələrini $\sigma_{man} = \eta_{cup} \frac{d\varepsilon_{cup}}{dt}$ ifadəsi ilə müqayisə etsək

$$\eta_{y3} = E\tau$$

(2.25)

$$\eta_{cup} = G_{cup} \cdot \tau$$

(2.26)

alırıq. Bunlar isə, uyğun olaraq, uzanma və sürüşmə deformasiyası üçün özlülük əmsalıdır.

(2.25) və (2.26) ifadələrindən görünür ki, uzanma (və ya sıxılma) və sürüşmə deformasiyaları üçün özlülük əmsallarının qiymətləri bərabər deyil.

Kelvin modelində isə (şəkil 2.3, b) modelin budaqlarındakı gərginliklər (σ_{elast} və $\sigma_{özlü}$) toplanırlar. Onda ümumi gərginlik üçün

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

(2.27)

yaza bilərik. Burada ε -nisbi deformasiya, $d\varepsilon/dt$ -nisbi deformasiyanın dəyişmə sürətidir. (2.27) qeyri-bircinsli

tənliyini həll etmək üçün analoji bircinsli

$$\eta \frac{d\varepsilon}{dt} + E \cdot \varepsilon = 0 \quad (2.28)$$

tənliyinin ümumi həlli tapılır:

$$\varepsilon = Ce^{-(E/\eta)t} \quad (2.29)$$

Burada C -inteqrallama sabitidir ($C = -\sigma/E$).

Sonra isə hər hansı xüsusi həll, məsələn, konkret halda $\varepsilon_{xuc.} = \sigma/E$ tapılır. Beləliklə, (2.28) tənliyinin həlli

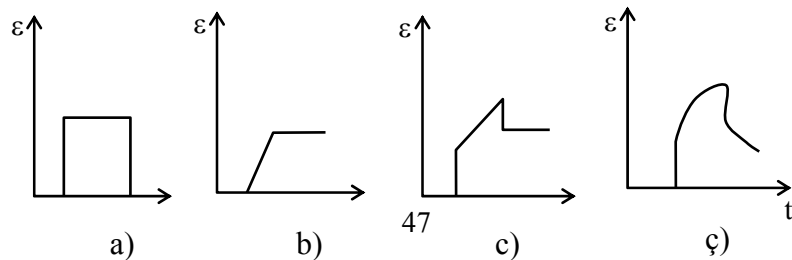
$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + Ce^{-(E/\eta)t} \quad (2.30)$$

və ya

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{rx}}}) \quad (2.31)$$

kimi olur. (2.31) ifadəsindən görünür ki, çox böyük zaman keçdikdə ($t = \infty$) ε -özünün sabit σ/E -qiymətinə yaxınlaşır. Zamanın qalan qiymətlərində isə deformasiya ümumi deformasiyanın müəyyən bir hissəsi olur, başqa sözlə, deformasiyanın inkişafı müəyyən qədər gecikir. Ona görə də $\tau_{gec} = \eta/E$ -deformasiyanın gecikmə müddəti adlanır.

Beləliklə, hər hansı bir cisimdə elastik və özlü



Şəkil 2.4.

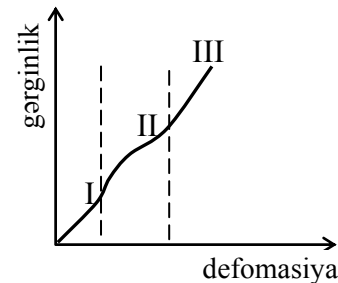
deformasiyaları eyni zamanda baş verdiyi bütün hallarda deformasiya və zaman arasında demək olar ki, müəyyən olunmuş münasibətlər tapmaq mümkün deyil. Lakin gördüyümüz kimi müəyyən diferensial tənlikləri həll etməklə cismin deformasiya halını zamandan asılı olaraq izləmək olar. Bu diferensial tənliklər əyani olaraq mexaniki modellərlə verilə bilər. Şəkildə sabit gərginlikdə sürüşmə deformasiyasının müxtəlif növləri-ideal elastik (a), ideal Nyuton mayesi (b), Maksvell modeli (c) və Kelvin modeli (ç) üçün zamandan asılılıqlar sxematik olaraq göstərilmişdir.

§2.4. Yüksəkelastiki deformasiya

Yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) aqrekat hallarının xüsusiyyətləri onların mexaniki xassələrinə güclü təsir göstərir. Buna misal olaraq qədim zamanlardan məlum olan kauçukun və kauçukabənzər maddələrin elastikliyi göstərmək olar. Xam kauçukun elastiklik modulu metalın elastiklik modulundan on minlərlə dəfə kiçik olub, mütləq qiymətə qazların elastiklik modulunun qiymətinə daha yaxındır. Polimerlərin ən maraqlı mexaniki xassələrindən biri onların müəyyən temperatur intervalında plastikliyi, yəni axıcılığı ilə yüksək elastikliyin birgə mövcud olmasıdır.

İdeal kauçuk üçün uzanma deformasiya zamanı nisbi deformasiyanın gərginlikdən tipik asılılığı 2.5-ci şəkildə verilmişdir. Göründüyü kimi, Huk qanunu çox kiçik deformasiyalar və gərginliklərdə ödənilir (I).

Əyrinin ikinci hissəsi (II) yüksəkelastiklik halına uyğun



Şəkil 2.5

gəlir. Əyrinin III hissəsində gərginliyin çox böyük dəyişmələrinə kiçik deformasiyalar uyğun gəlir. Bu, deformasiya prosesində cismin quruluşunun dəyişmələri ilə əlaqədardır.

Ümumiyyətlə, qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərdə dönən elastik deformasiyalar gərginliyin kiçik və böyük qiymətlərində bir-birindən kəskin fərqlənir.

İlk dəfə Kobeko polimerlərdə elastik deformasiyanın iki növ toplanandan ibarət olduğu fikrini irəli sürmüşdür. Onlardan biri ani (və ya sadə) elastik deformasiya, ikincisi isə yüksəkəlastik deformasiyadır. Ani elastik deformasiya təbiətə molekulların aralanması, atomlararası məsafələrin artması və bucaqlarının dəyişməsi ilə əlaqədardır.

Bu proses səs dalğalarının sürətinə bərabər sürətlə baş verir. Başlanğıc deformasiya halı çox yüksək elastiklik modulu ilə, yəni böyük gərginliklərdə cismin kiçik deformasiyalara uğraması ilə xarakterizə olunur. Bu deformasiya prosesi zamanı molekulların bir-birinə nəzərən yerdəyişməsi və daxili quruluş dəyişmələri olmadığından tam dönəndir. Gərginlik aradan götürülən kimi cisim çox tez əvvəlki tarazlıq halına qaydır.

İkinci növ elastik deformasiya növü olan yüksəkəlastik deformasiya çox kiçik elastiklik modulu ilə yəni xarici qüvvənin təsiri altında cismin çox böyük deformasiyaya uğraması ilə xarakterizə olunur. Bu deformasiya prosesi də tam dönən prosesdir, lakin cismin başlanğıc formasını alması ləng baş verir. Mütəhərrik polimer zəncirinin tarazlıq halı makromolekulun qıvrılması konfigurasiyasına uyğun gəlir. Əgər xarici qüvvənin təsiri ilə belə zəncirləri düzəltməyə cəhd etsək zəncirin manqalarının istilik hərəkəti bu qüvvələrə mane olacaqdır. Lakin bu əks təsir çox da böyük olmadığından zəncirlər nisbətən

kiçik gərginliklərdə düzələcəklər, bu da polimerin uzanması ilə müşayiət olunacaqdır. Xarici qüvvənin təsiri kəsildikdə polimer zənciri qıvrılıraqlaq tamamilə öz əvvəlki konformasiyasını alacaqdır.

Beləliklə, yüksəkəlastiklik molekullar səviyyəsində izahat xarici qüvvələrin təsiri ilə uzun qıvrılmış makromolekulların düzəlməsi və həmin xarici qüvvələrin aradan qaldırıldıqdan sonra öz əvvəlki formalarını tam alması prosesidir.

Nəhayət, III növ, yəni plastik deformasiya elastik və özlü deformasiyaları özündə saxlayaraq molekulların öz ölçülərindən böyük olan məsafələrə dönməyən yerdəyişmələr ilə xarakterizə olunur.

Bu, o deməkdir ki, molekullar tədricən öz qonşuları ilə əlaqələrini itirib, yeni qonşularla rabitələr yaradırlar. Beləliklə, yüksək polimerlərin tam mexaniki deformasiyaları üç bir-birindən asılı olmayan – elastik, yüksəkəlastik və özlü deformasiyalardan ibarət olur.

Beləliklə, polimerin qeyd olunan deformasiya hallarının mövcudluğu, onların yalnız bərk və maye aqreqlat hallarına malik olan kiçik molekul birləşmələrdən fərqli olaraq, onlar üçün bərk, yüksəkəlastik və plastik kimi üç aqreqlat hallarının olduğunu deməyə imkan verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, təyinedici mexaniki faktor olan relaksasiya müddəti şüşəvarı kiçik molekul birləşmələr üçün bir neçə yüz il, kiçik molekul mayelər üçün 0,1 san; yüksəkmolekul mayelər üçün 10^{-4} san-dən kiçik; yüksəkəlastik hal üçün 10^{-2} saniyədən bir neçə günə qədər, şüşəvarı yüksəkmolekul birləşmələr üçün isə 10-30 dəq. qiymətləri ilə xarakterizə olunur.

§2.5. Elastik deformasiyanın termodinamikası

Sabit həcmdə və temperaturda gedən dönən proseslərdə sərbəst enerjinin (Helmhols sərbəst enerjisinin) dəyişməsi daxili enerjinin dU və entropiyanın dS dəyişməsi vasitəsilə

$$dF = dU - TdS \quad (2.32)$$

kimi təyin olunur. Digər tərəfdən, sərbəst enerjinin dəyişməsi sistem üzərində görülən işə bərabərdir. Əgər bu iş f qüvvəsi vasitəsilə cismin uzunluğunun dl dəyişməsinə sərf olunursa onda

$$fdl = dU - TdS \quad (2.33)$$

olar. Buradan

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (2.34)$$

yaza bilərik. Bu ifadədən görünür ki, iki növ elastiklik qüvvəsi mövcuddur. Bunlardan biri daxili enerjinin dəyişməsi ilə, digəri isə entropiyanın dəyişməsi və deməli, molekulların istilik hərəkətləri ilə əlaqədardır.

İdeal kristalların deformasiyası zamanı atomların və ionların bir-birinə nəzərən vəziyyətlərinin dəyişməsinə nəzərə almamaq mümkün olduğundan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = 0 \quad (2.35)$$

olur. Onda bu hal üçün (2.34)-dən

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad (2.36)$$

alırıq. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, xarici deformasiyaedici qüvvənin işi daxili enerjinin dəyişməsinə sərf olunur, yəni ideal kristalın deformasiyası energetik xarakter daşıyır.

İdeal kauçuk deformasiyaya uğradıqda onun həcmi dəyişmədiyi üçün daxili enerjisi də dəyişmir. Onda

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = 0 \quad (2.37)$$

olur. Ona görə də cismin uzunluğu dəyişdikdə elastiklik qüvvəsi entropiyanın dəyişməsi hesabına yaranır.

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (2.38)$$

Beləliklə, ideal kauçukun deformasiyası, temperaturdan və entropiyanın dəyişməsindən asılı olduğu üçün, kinetik xarakter daşıyır.

Yuxarıda yüksəkelastik deformasiyanın fiziki mahiyyəti həm termodinamika, həm də molekulyar nəzəriyyə baxımından təhlil olundu. Məlum olduğu kimi, istənilən hadisəyə makroskopik kəmiyyətlərlə molekulların xassələrini əlaqələndirən statistik fizika nöqtəyi-nəzərindən yanaşmaq mümkündür və bu əlaqə Bolsman qanunu ilə ifadə olunur:

$$S = k \ln W \quad (2.39)$$

Burada S -sistemin entropiyası, W - termodinamik

ehtimaldır. Göstərmək olar ki, fəza toru yaradan polimer üçün (2.38), (2.39) ifadələrindən istifadə edərək sistemin entropiyasını sonra isə elastiklik qüvvəsinin və elastiklik modulunun seyrək polimer topunun sıxlığından asılılığını hesablamaq olar. Bir neçə polimer zəncirinin birləşdiyi yeri torun düyünü adlandırmaq. Zəncirin düyünlərarası hissəsinin molekulyar kütləsini M_1 ilə işarə edək.

Bu molekulyar kütlə və ya torun düyünləri arasındakı hissələrin mollarının sayı torun sıxlığını xarakterizə edir və bir-biri ilə

$$N = \frac{v}{V} = \frac{d}{M_1} \quad (2.40)$$

kimi əlaqədardırlar. Burada N -torun sıxlığı, v -hissələrdəki molların sayı, V -həmin hissənin həcmi, d -polimerin sıxlığı, M_1 -torun düyünləri arasındakı 1 mol hissənin kütləsidir. Polimer zəncirinin deformasiyası kimi makromolekulun torun düyünləri arasındakı M_1 kütləli hissəsinin deformasiyası götürülür. Bu hissələrin ideal mütəhərrik olduğu fərz edilir. Deformasiya prosesində bu hissələr düzlənirlər və bu isə manqaların düzülməsi variantlarının azalması ilə müşayiət olunur, başqa sözlə entropiya azalır. Zəncirin termodinamik ehtimalının $w(h)$ qiymətini (2.39)-də yerinə yazsaq və daxili enerjinin sabit götürsək gərginliyi σ və elastiklik modulu E üçün

$$\sigma = \frac{dRT}{M_1} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.41)$$

$$E = \frac{3RTd}{M_c} \quad (2.42)$$

ifadələrini alırıq. Burada $\lambda \equiv l/l_0$ -polimerin dartılma dərəcəsidir.

Elastiklik modulunun temperaturdan (2.42) ifadəsindəki xətti asılılığı təcrübədə təsdiq olunur, lakin ideal tor quruluşu təsəvvürlərinə əsaslanan bu nəzəriyyə real kauçukabənzər polimerlər üçün özünü doğrultmur.

§2.6. Polimer cisimlərin deformasiyasının bəzi elementləri

Yuxarıda deyildiyi kimi amorf polimer maddələrdə ani elastik və yüksəkəlastik deformasiyalarla yanaşı, dönməyən özlü (axma) deformasiya da mövcuddur. Kiçikmolekullu və yüksəkmolekullu birləşmələrdə bu deformasiyanın təbiəti bir-birindən fərqlidirlər. Lakin bu deformasiya hər iki birləşmələrdə xarici tangensial qüvvənin təsiri altında baş verir və bəzən "istişamətlənmiş diffuziya" adlanır.

Amorf polimerlərdə və kiçikmolekullu birləşmələrdə diffuziya onunla fərqlənir ki, polimerlərdə uzun makromolekulları (hətta yumaq şəklində olanları) özündə yerləşdirə bilən ən böyük ölçülü dəşiklərin sayı azdır və ona görə də molekulun dəşiyə keçməsi üçün çox böyük aktivləşmə enerjisi tələb olunur. Ancaq buna baxmayaraq, makromolekulun manqalardan təşkil olunmuş müəyyən hissələrinin yaxınlığında yerləşən dəşiklərə keçidi kiçikmolekullu mayələrdə olduğu kimi baş verir. Lakin bu zaman eyni bir molekulun manqaları arasındakı rabitə saxlanılır.

Makromolekulun dəşiklərə keçən hissəsini Eyrinq seqment adlandırmışdır. Eyrinq seqmentlərinə yaxın olan atomların sayının (20÷30 atom) "Kun seqmenti" ilə

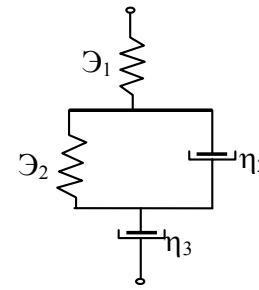
eyni tərtibdə olmasına baxmayaraq, onlar müxtəlif mənaları kəsb edirlər. Real molekularda olan atom qruplarından (Eyriq seqmenti) fərqli olaraq statistik termodinamikada hesablamaları asanlaşdırmaq üçün istifadə olunan Kun seqmenti riyazi abstraksiya olaraq makromolekulun mütəhərriqliyini xarakterizə edir. Kun seqmenti makromolekulun sərbəst istiqamətlənə bilən hissəsidir.

Seqmentlərin dəşiklərə keçidi makromolekulun konformasiyasının və bununla da onun ağırlıq mərkəzinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Çoxlu sayda seqmentlərin ardıcıl yerdəyişmələri sayəsində molekul əyilir və onun ağırlıq mərkəzi fəzada dolanır. Bu effektləri Kun mikrobroun və makrobroun hərəkətləri adlandırılmışdır. Beləliklə, seqmentlərin mikrobroun hərəkəti molekulun makrobroun hərəkətini, yəni əsl özü-özünə diffuziya doğurur. Makromolekularda bu diffuziya temperatur artdıqca artır.

Lakin yüksəkmolekullu birləşmələrdə diffuziya prosesində seqmentlərin diffuziyasının aktivləşmə enerjisi yeni dəşiklərin əmələ gəlməsi üçün lazım olan aktivləşmə enerjisindən daha böyük rol oynayır. Buna görə də amorf polimerlərdə öz-özünə diffuziyanın temperatur asılılığı kiçik molekullu mayələrdə olduğundan daha kəskin olur.

Yuxarıda deyilənləri istiqamətlənmiş diffuziyaya da aid etmək olar. Xarici tangensial qüvvənin yaratdığı sürüşmə gərginliyi hər şeydən əvvəl polimer molekulalarının yeni konformasiyalara keçməsinin xarakterinə təsir edir. Düzəlmiş konformasiyaya malik olan molekulaların sayı artır, bütün polimer maddəsi dartılır və beləliklə də, axına bənzər bir proses yaranır.

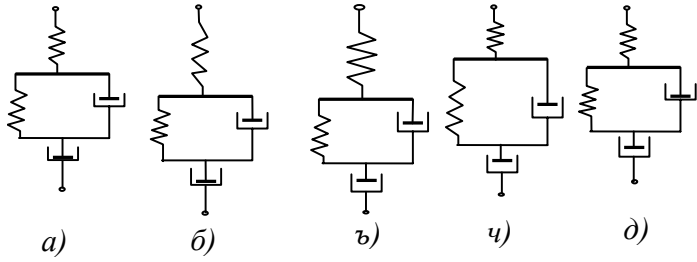
Lakin gərginliyi aradan götürdükdən sonra konformasiyaların əvvəlki tarazlıq paylanması bərpa olunur, makromolekulların düzəlməsi aradan qalxır. Bu deformasiya yüksək elastik gecikən konformasiya elastikliyidir. Lakin konformasiyanın dəyişməsi makromolekulun ağırlıq mərkəzinin dəyişməsi ilə nəticələndiyindən sürüşmə gərginliyi dönən deformasiya ilə yanaşı, amorf polimerdə əsl axma yaradır. Beləliklə, istiqamətlənmiş diffuziya iki prosesin—mənbələr və seqmentlərin mikrobroun hərəkətləri nəticəsində yaranmış gecikmiş konformasiya elastikliyinin, digəri isə



Şəkil 2.6.

mikrobroun hərəkətlərinin yaranmasına səbəb olur. Bunlardan biri istiqamətlənmiş olması nəticəsində meydana çıxan əsl axma, yəni dönməyən axmanın yaranmasıdır. Bu iki deformasiya növü, bütün bərk və maye cisimlərə xas olan ani elastiklik deformasiya ilə birlikdə polimerlərin xarici tangensial qüvvəyə qarşı reaksiyasıdır.

Bu reaksiyanın mexaniki model 2.6-cı şəkildə göstərilmişdir. Burada G_1 – ani elastikliyi, G_2 və η_2 – gecikmiş elastikliyi (yüksək elastikliyi), η_3 – isə özlü axını xarakterizə edir. Gərginliyi yaratdıqdan və aradan qaldırdıqdan sonra bu modelə uyğun olan halın dəyişməsi 2.7-ci şəkildə verilmişdir (2.7, a, b, c, ç, d).



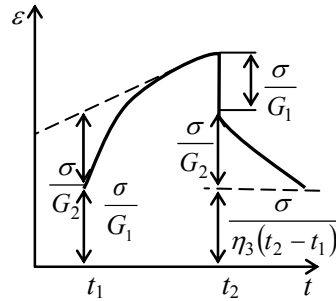
Şəkil 2.7.

Nəhayət 2.8-ci şəkildə sabit gərginliyin təsiri altında polimerin deformasiyasının zamandan asılılığı verilmişdir.

Şəkildə t_1 və t_2 nöqtələri xarici qüvvənin gərginliyinin yaradılması və aradan götürülməsi anlarına uyğun gəlir. Ordinat oxunda başlangıç deformasiya σ/G_1

atomlararası məsafənin və valent bucaqlarının dəyişməsi nəticəsində yaranan ani elastik deformasiyanı xarakterizə edir. Bu polimerin xarici qüvvəyə qarşı ilk reaksiyasıdır və mexaniki modeldəki şəkil 2.7, b-də əks olunmuşdur.

Ani elastiki deformasiyadan dərhal sonra zəncirlərin düzlənməsi hesabına yaranan gecikən elastik deformasiya (yüksək elastik deformasiya) σ/G_2 və konformasiyalarını dəyişən molekulların ağırlıq mərkəzlərinin yerdəyişməsi ilə əlaqədar axma deformasiyası $\frac{\sigma}{\eta_3}(t_2 - t_1)$ müşahidə olunur.



Şəkil 2.8.

Deformasiyanın kinetik əyrisinin forması bu iki mexanizmin birgə təsirini əks etdirir. Gecikmiş elastiki deformasiya eksponensial dəyişir və əyri asimptotik olaraq absis oxuna paralel olmayan düz xəttə yaxınlaşır. Onun bucaq əmsalı σ/η_3 - özlü axına uyğun gəlir. Gərginlik yaradılan andan başlayan və davam edən bu dönməyən özlü deformasiya (əsl axına) yüksək elastik deformasiya ilə birgə mövcud olur. Elastik deformasiya zaman keçdikcə zəifləyir və tam başa çatdıqdan sonra sistemdə yalnız axma deformasiyası qalır. Şəkildə σ/G_2 - gecikən elastik deformasiyanın qiymətini göstərir. t_2 - müddətində polimerin halı mexaniki modeldə şəkil 2.7, b-də göstərilmişdir.

Gərginlik götürüldükdən sonra axma dayanır, lakin dönməyən deformasiya qalır, ani elastik deformasiya isə aradan çıxır (şəkil 2.7) və bu t_2 -nin σ/G_1 ordinatı ilə göstərilir. Bundan dərhal sonra gecikən elastikliyə uyğun deformasiya azalır, deformasiyanın kinetik əyrisi asimptotik olaraq absis oxuna paralel düz xəttə yaxınlaşır. t_2 və t_1 -in ordinatları fərqi $t_2 - t_1$ müddətində axma nəticəsində əmələ gələn qalıq deformasiyadır. Polimerin son halı mexaniki modelin şəkil 2.7, d-də göstərilən halına uyğun gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki, xarici qüvvənin təsiri altında polimerin deformasiyasını təsvir etmək üçün seçilmiş mexaniki model əslində sadələşdirilmiş bir modeldir, çünki bu modeldə özlü axının Nyuton qanununa, ani elastikliyin isə Huk qanununa tabe olduqları qəbul edilmiş və yüksək elastik deformasiyada polimer zəncirinin müxtəlif hissələrinin mütəhərriklərinin müxtəlif olmaları nəzərə alınmamışdır. Lakin bu model polimerlərin özlü-elastik xassələrinin əsas xüsusiyyətlərini

keyfiyyətə izah etməyə imkan verir. Polimerlərin mexaniki xassələrini xarakterizə etmək üçün bu modeldə istifadə olunan, G_1 , G_2 , η_2 , η_3 – kəmiyyətlərinin mütləq və nisbi qiymətləri və bununla yanaşı, polimerin xarici qüvvələrə qarşı reaksiyası temperaturdan asılı olaraq dəyişirlər.

T_d temperaturundan aşağı temperaturlarda polimer şüşəvarı halda olur və özünü sadə elastiklik modulu G_1 olan elastik cisim kimi aparır. Bu zaman yüksək elastiklik və axma tormozlanmış olur və müşahidə olunmur. Bu η_2 və η_3 – kəmiyyətlərinin böyük qiymətlər alması ilə əlaqədardır. Temperaturun $T > T_d$ qiymətlərində manqaların hərəkətinin tormozlanması aradan qalxdığından η_2 – özlülüyü artıq tormozlanma bilmir və yüksək elastik deformasiya meydana çıxır.

G_2 elastiklik modulunun qiyməti ($G_2 \approx 10^6 \div 10^7$) G_1 – elastiklik modulunun qiymətindən çox kiçikdir ($G_1 \approx 10^{11} \sim 10^{12}$) və temperaturdan zəif asılıdır ($G_2 = 3RTd/M_c$). Temperatur artdıqca η_2 -nin tormozlayıcı təsiri azalır və yüksək elastik deformasiyanın tarazlıq qiymətinin bərpə sürəti artır. Beləliklə, temperatur artdıqda yüksək elastik deformasiyanın rolu artır və bu deformasiyanın dönən və ya dönməyən proses olması η_2 ilə η_3 –ün qiymətlərinin nisbətindən asılıdır. Təbiətləri eyni olduğundan bu iki kəmiyyətin qiymətləri bir-birinə çox yaxındırlar və bu, seqmentlərin istiqamətlənmiş diffuziyası ilə əlaqədardır. Molekulun bütövlükdə yerdəyişməsi seqmentlərin bir sıra ardıcıl yerdəyişmələrinin nəticəsi olduğundan həmişə $\eta_2 < \eta_3$ olur, lakin onların temperatur asılılıqları isə müxtəlifdirlər. η_1 və η_2 -nin hər ikisinin temperaturdan asılı olaraq dəyişmələri aktivləşmə

enerjisinin dəyişməsi ilə əlaqədar olduğu halda, η_3 – eyni zamanda molekul zəncirinin uzunluğu böyük olduqca böyük olan aktivləşmə entropiyasından da asılıdır və Flori tənliyində öz əksini tapır

$$\eta_3 = Ae^{B^{1/2}} e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.43)$$

Burada n – polimer zəncirində manqaların sayı, A və B polimerin molekul çəkisindən asılı olmayan və yalnız onun təbiətindən asılı olan sabitlər, ΔH – özlü axmanın aktivləşmə enerjisidir. Seqmental hərəkətə uyğun özlülük isə seqmentlərin sayından asılı deyil və onun temperatur asılılığı

$$\eta_2 = A \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.44)$$

düsturu ilə ifadə olunur.

Ona görə də temperatur artdıqca η_2 daha tez azalır, polimerin ümumi özlü elastik sürüşkənliyində həqiqi dönməyən deformasiyanın rolu artır və kifayət qədər yüksək temperaturlarda bu növ deformasiya praktik olaraq yeganə deformasiya olur.

Polimerlərdə molekullararası qarşılıqlı təsirlər güclü olduqda aktivləşmə enerjisi böyük qiymətlər alır. Lakin molekullararası qüvvələr kiçik olduqda aktivləşmə enerjisi az olur və η_2 və η_3 kəmiyyətlərinin temperaturundan asılılığı özünü daha kəskin göstərir.

t – müddətində gərginliyin təsiri altında olan amorf polimerlərdə

$$\sigma_{ax} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.45)$$

$$\sigma_{ani} = \varepsilon \cdot G_1 \quad (2.46)$$

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma_{el}}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{G_2 t}{\eta_2}} \right) \quad (2.47)$$

ifadələrinə görə meydana çıxan üç növ deformasiyanın cəmi

$$\varepsilon = \sigma_{ani} \cdot \frac{1}{G_1} + \sigma_{el} \cdot \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + \tau_{ax} \frac{1}{\eta_3} t \quad (2.48)$$

olar. Burada $\tau = \eta_2 / G_2$ işarə edilmişdir.

Aşağı temperaturlarda η_2 , τ və η_3 – çox böyük olduqlarından (2.48) ifadəsində ikinci və üçüncü hədlər çox kiçik olurlar. Belə hallarda cisim özünü elastiklik modulu G_1 olan ideal kauçuk kimi aparır. Lakin əgər gərginliyin təsiretmə müddəti böyükdürsə, onda 2-ci və 3-cü hədlər kifayət qədər böyük olur və onları nəzərə almamaq olmaz. Bu halda polimerdə axma adlanan müəyyən deformasiya müşahidə olunur. Aşağı temperaturlarda $\eta_2 \ll \eta_3$ olduğundan bu deformasiyanın böyük hissəsi dönən deformasiya olur.

Əksinə, yüksək temperaturlarda η_3 sürətlə azalır və (2.48) ifadəsindəki üçüncü hədd hətta $t = \infty$ halında

$$\frac{\sigma}{G_1} + \frac{\sigma}{G_2} \quad (2.49)$$

olan birinci iki həddin cəmindən çox böyük olur və η_3 -ün azalması və gərginliyin təsiretmə müddətinin artması ilə kəskin artır. Başqa sözlə, temperaturun böyük qiymətlərində polimerin axması onun elastik deformasiyalarına üstün gəlir.

Nəhayət, aralıq temperaturlarda (2.48) ifadəsindəki hər üç həddin təsiri effektiv olur.

Yuxarıda deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, yüksək temperaturlarda polimer özünün elastiklik xassələrini müəyyən qədər saxlamayan və çox da böyük olmayan elastiklik həddinə malik maye kimi, aşağı temperaturlarda isə həmin polimer özünü böyük gərginliklər altında müəyyən axıcılığa malik bərk cisim kimi aparır.

Beləliklə, gərginlik altında olan polimerlərin deformasiyalarının xarakteri özlülüklərin və relaksasiya müddətlərinin qiymətləri ilə gərginliyin təsiretmə müddəti və temperaturla təyin olunurlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, relaksasiya müddətləri temperaturla yanaşı, eyni zamanda polimerə təsir edən qüvvələr qiymətindən də asılıdır. Qureviç relaksasiya müddətlərinin temperatur asılılığına müəyyən düzəliş vermişdir

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - a\sigma}{kT}} \quad (2.50)$$

Burada U_0 – aktivləşmə enerjisi, a – empirik sabitdir. (2.48) düsturunun təhlili göstərir ki, ümumi deformasiyada zamanın t ilə τ qiymətlərinin az fərqlənən oblastlarında II həddin rolu daha böyük olur. Məhz bu oblastda polimer bərk haldan yumşaq hala keçir. Ona görə də $t \approx \tau$ şərtinə uyğun temperatur oblastı polimerin yumşalma nöqtəsi adlanır.

III Fəsil

Polimerlərin şüşəvarı və özlü axma halları

§3.1. Polimerlərin şüşəvarı hala keçməsi

Əvvəlki paraqraflarda gördük ki, yüksək elastik halda polimer zəncirinin manqaları konformasiya dəyişikliklərinə səbəb olan kifayət qədər böyük çevikliyə malikdirlər. Polimeri böyük sürətlə soyutduqda onun zəncirinin manqalarının relaksasiya müddətləri artır və bu səbəbdən zəncirlərdə konformasiya dəyişiklikləri və polimerin kristallaşması çətinləşir. Müəyyən bir temperatur intervalında polimer kristallaşmadan bərkidir, yəni şüşələşir. Həm kristallaşa bilən, həm də kristallaşa bilməyən polimerlər şüşələşə bilirlər və temperaturun azalması nəticəsində şüşəvarı, artması nəticəsində isə özlü axma hallarına keçirlər. Bu keçidlər şüşələşmə temperaturu və axıcılıqla xarakterizə olunurlar.

Şüşəvarı maddə və ya şüşə qeyri-tarazlıq halında olan ifrat soyudulmuş mayedir və onların quruluşu sürətlə soyutmaqla dondurulmuş mayenin strukturu ilə təyin olunur. Kiçikmolekullu cisimlər üçün şüşəvarı hala keçmək faza keçidi hesab olunmur, lakin polimerlər üçün bu keçid uzun müddət II növ faza keçidi hesab olunmuşdur. İlk dəfə Karqin göstərmişdir ki, polimerlərin şüşəvarı hala keçməsinin II növ faza keçidi hesab edilməsi formal analoqiyalara söykənmiş bir fikirdir və heç bir fiziki məna kəsb etmir. Sonralar Karqinin fikirləri təsdiq olmuşdur. Flori hesab etmişdir ki, polimerlərin şüşəvarı halı "donmuş nizamsızlıq" halıdır. Lakin bu, nisbi xarakter daşıyır, çünki amorf polimerlərdə nizamlanmış oblastların – domenlərin mövcudluğu müşahidə olunmuşdur.

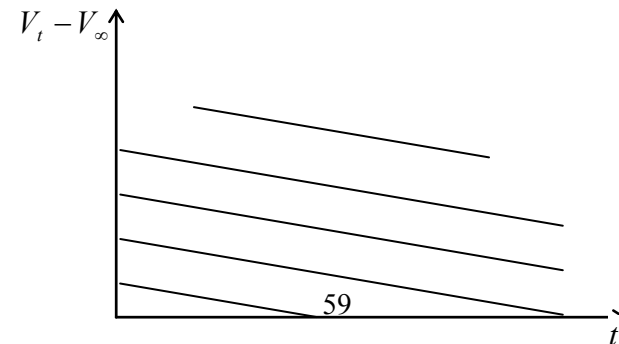
Şüşəvarı və elastiki polimerlər bir-birində faza halları ilə deyil, makromolekulların makromolekullardan təşkil olunmuş quruluşların çevikliyi ilə, başqa sözlə, relaksasiya müddətləri ilə fərqlənirlər. Şüşələşmə tipik relaksasiya təbiətli prosesdir.

Kiçikmolekullu mayelərdə, kifayət qədər böyük temperaturlarda relaksasiya müddəti 10^{-10} san. tərtibində olduğundan temperatur dəyişdikdə mayenin quruluşu ani olaraq dəyişir və mayenin məxsusi həcmi hər bir temperaturda özünün tarazlıq qiymətini alır.

Mayeni soyutduqda relaksasiya müddəti sürətlə artır, molekulların yenidən qruplaşması yavaşlayır və tarazlıq quruluşunun yaranması üçün böyük müddəti tələb olunur.

Polimerlərdə isə molekulyar zəncirdə monomer qalıqları bir-biri ilə kimyəvi rəbitədə olduqlarından sistemin ümumi çevikliyi kiçikmolekullu mayelərdəkinə nisbətən qat-qat kiçik olur. Lakin yüksək elastik halda polimer zəncirinin manqalarının istilik hərəkətləri nəticəsində relaksasiya müddəti nisbətən kiçik olur ($10^{-10} \div 10^{-6}$ san). Ona görə də elastik polimerlərdə tətbiq olunan adi soyuma sürətlərində tarazlıq halı kifayət qədər sürətlə bərpa olunur. Qeyd edək ki, şüşəvarı halda relaksasiya müddəti yüz illərlə hesablanı bilər, yüksək molekullu mayelərdə relaksasiya müddəti 10^{-4} saniyədən az, kauçuka bənzər polimer üçün 10^{-3} san-dən bir neçə günə qədər, polimerlərin şüşələşmə temperaturu ətrafında isə relaksasiya müddəti 10-30 dəqiqə tərtibində olur.

Şüşələşmə temperaturuna yaxın temperaturlarda sistemi xarakterizə edən kəmiyyətlərin öz tarazlıq qiymətlərini alması prosesi yavaşlayır. Polimerin verilmiş zaman anındakı həcmi (V_t) ilə onun həmin temperaturdakı həcmnin tarazlıq qiymətləri (V_∞) arasındakı fərqin ($V_t - V_\infty$) zamandan asılılığı 3.1-ci şəkildə göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, temperatur artdıqda



Şəkil 3.1.

yuxarıdan aşağı temperatur artır, polimer öz tarazlıq halına daha tez yaxınlaşır. Eyni zamanda əyriləri zaman oxu boyunca sürüşdürsək şəkildə onların üst-üstə düşdüyünü görürük. Bu isə sistemin tarazlığa gəlmə prosesinə təsirinə görə temperaturun və zamanın ekvivalent olması deməkdir. Alınan nəticə relaksasiya prosesləri üçün çox vacib və xarakterikdir. Şüşələşmə prosesinin relaksasiya xarakterinə malik olması T_g -ətrafında polimer zəncirlərinin və onlardan təşkil olunmuş quruluşların kiçik sürətlə yenidən qruplaşması ilə əlaqədardır. Volkenşteyn göstərmişdir ki, şüşələşmə prosesi kooperativ xarakter daşıyır, yəni sistemin istənilən hissəsinin xassəsi onun qonşularından asılıdır.

Alınan nəticələrdən görünür ki, polimeri sürətlə soyutduqda biz həmişə onun qeyri-tarazlıq halı ilə rastlaşırıq.

Amma şüşələşmə temperaturundan (T_g) çox aşağı temperaturlarda polimer sonsuz böyük zaman müddətində belə qeyri-tarazlıq halında yaşaya bilər. Deyilənlərə əsaslanaraq Gibbs hesab etmişdir ki, kristallıq qəfəsin olmamasına baxmayaraq kifayət qədər aşağı temperaturda relaksasiya prosesi həddən çox kiçik sürətlə getdiyindən şüşəvarı hal termodinamik tarazlıq halı sayıla bilər.

Bu temperatur, polimeri sonsuz kiçik sürətlə soyutduqda şüşələşmə temperaturunun qiymətinin aşağı sərhədidir. Qeyd edək ki, şüşələşmə halı bəzən metastabil hal da adlanır.

§3.2 Şüşələşmə prosesinin mexanizmi

Şüşələşmə mexanizmini izah etmək cəhdini Jurkov etmişdir. Jurkova görə həm polimerlərin, həm də kiçikmolekullu birləşmələrin şüşələşməsinin mümkünlüyü molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlər və molekulların və polimer zəncirlərinin manqalarının istilik hərəkətlərinin enerjiləri arasındakı nisbətlə əlaqədardır. Molekullararası qarşılıqlı təsirlər

ya temperaturdan asılı olmur, yada çox zəif asılı olur. İstilik hərəkətinin enerjisi (kT) isə temperatur azaldıqda kəskin azalır və temperaturun müəyyən qiymətlərində molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirləri üstələmək üçün kifayət olmur. Bu isə öz növbəsində polimerin özlülüyünün artmasına və manqaların istilik hərəkətlərinin intensivliyinin azalmasına, yəni polimer zəncirinin sərtliyinin artmasına gətirib çıxarır.

Molekullararası qarşılıqlı təsirlərin polimerlərin şüşələşmə qabiliyyətinə təsirini müəyyənləşdirmək üçün poliyar molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsir olan polimerlər misalında görmək olur. Qeyd edək ki, qonşu zəncirlərdəki Cl-atomlarının və ya CN, OH və s. poliyar qrupların arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi 25÷30 kC/mol olduğu halda qonşu zəncirlərin CH_2 qruplarının qarşılıqlı təsir enerjisi 4 kC/mol tərtibindədir. Ona görə də qonşu zəncirlərin bu növ poliyar qrupları arasındakı qarşılıqlı təsir çox dayanıqlıdır və manqaların çox da intensiv olmayan istilik hərəkətləri bu rabitələri qıra bilmir.

Beləliklə, polimerdə ayrı-ayrı qruplar arasında olan güclü molekullararası qarşılıqlı təsirlər hesabına lokal eninə rabitələr – düyünlər yaranır. Lakin belə düyünlərdən təşkil olunmuş tor kimyəvi rabitələr vasitəsilə yaranan tordan fərqli olaraq zaman keçdikdə sabit qalmır, lokal molekullararası qarşılıqlı təsirlər hesabına yaranmış rabitələr qırılırlar və yenidən yaranırlar. Qrupların belə bağlı halda orta yaşama müddəti temperatur azaldıqca artır və şüşələşmə temperaturunun (T_g) yaxınlığında təcrübənin aparılma müddəti ilə eyni tərtibdə olur.

Düyünlərin əmələ gəlməsi nəticəsində polimer zəncirinin manqalarının çevikliyi azalır, yəni onların istilik hərəkətləri məhdudlaşır. Ona görə də çox uzun müddət yaşayan düyünlərin az sayda olması nəticəsində sistem daha sərt olur.

Beləliklə, polimerin soyuması nəticəsində onun molekullarının təsadüfi nisbi yerləşmələri fiksə olunan kifayət qədər dayanıqlı quruluş əmələ gətirir. Nəticədə temperaturun şüşələşmə temperaturundan kiçik qiymətlərində ($T < T_g$) polimer bərk

cisim xassələrinə malik olur. Polimeri qızdırdıqda temperaturun $T > T_s$ qiymətlərində eninə molekullararası rabitələr qırılırlar və manqaların çevikliyi və zəncirlərin mütəhərriqliyi artır, yəni polimer yüksəkəlastiki hala keçir.

Möhkəm düyünlər praktik olaraq polyar qruplar arasında yaranır və ona görə də polimer zəncirində polyar qrupların sayı çox olduqca onun şüşələşmə temperaturu daha böyük olur.

Polimerlərdə lokal molekullararası rabitələrin yaranması infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə sübut olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, polimeri $T > T_s$ qiymətlərinə qədər qızdırdıqda molekullararası hidrogen rabitələri qırılır, $T < T_s$ temperaturlarına qədər soyutduqda isə onlar yenidən yaranırlar.

Alınmış udma spektrləri şüşələşmənin müxtəlif mərhələlərində sərbəst və əlaqəli qrupların konsentrasiyalarını tapmağa imkan verir. Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, tədqiq olunmuş şüşəvarı polimerlərdə hidrosil qruplarının əksər hissəsi hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirak edir. Bu, o deməkdir ki, polimer şüşəvarı halda nizamsız tor kimi hesab oluna bilər.

Qeyd edək ki, molekulyar tor yalnız hidrogen rabitələrinin yaranması ilə deyil, eyni zamanda dipolların istiqamətlənmiş qarşılıqlı təsirləri hesabına da yarana bilər.

Şüşələşmənin yuxarıda göstərilən mexanizmi ilə yanaşı, Karqin və Slonimski tərəfindən təklif olunmuş və polimer soyuduqda onun zəncirlərinin sərtliyinin artmasına əsaslanan ikinci mexanizmi də göstərmək olar. Real polimerlərdə yəqin ki, hər iki mexanizm özlərini birgə doğruldurlar, çünki, doğrudan da polimer soyuduqda həm zəncirlərarası möhkəm düyünlər yaranan molekullararası qarşılıqlı təsirlər artır, həm də zəncirlərin özlərinin sərtlikləri artır.

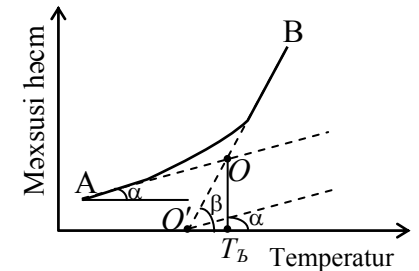
§3.3. Şüşələşmə temperaturunun təyin olunması metodları

Polimer şüşələşməsi başqa sözlə, onun yüksəkəlastik haldan şüşəvarı hala keçməsi onun bir sıra fiziki xassələrinin, həcmi-nin, istilik tutumunun, sıxlığının, dielektrik, mexaniki və s. xassələrinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Bu xassələrin temperaturdan asılılığını öyrənməklə polimerin şüşələşmə temperaturunu təyin etmək olar. Bu xassələrdən birinin -məxsusi həcmi temperaturdan asılılığına baxaq.

3.2-ci şəkildə amorf polimerin məxsusi həcmi ayırının temperaturdan asılılığının tipik əyrisi verilmişdir. Şəkildə OB hissəsi polimerin yüksək elastiki halına, AO hissəsi isə şüşəvarı halına uyğun gəlir. Yüksəkəlastiklik halında polimerin

$\gamma = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ həcmi genişlənmə əmsalı təxminən kiçikmolekullu

mayelərin həcmi genişlənmə əmsalına bərabər olur. Şüşəvarı halda isə həcmi genişlənmə əmsalı nisbətən kiçik qiymətlər qalır. ($tg\alpha < tg\beta$). Həcmi genişlənmə əmsalının yüksəkəlastik hala uyğun qiymətində keçid ($tg\beta \rightarrow tg\alpha$) sıçrayışla baş verməyərək müəyyən temperatür oblastında baş verir. Bu oblastın orta temperaturu verilmiş polimerin şüşələşmə temperaturunu verir. OB düz xətti tarazlıq halına uyğun gəlir. Temperatur azaldıqca manqaların istilik hərəkətlərinin intensivliyi azalır, relaksasiya müddəti isə



Şəkil 3.2.

temperatür azaldıqca eksponensial olaraq artır ($\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}$) və tarazlıq quruluşu yaranmağa macal tapmır. Onda OA, həcmi qeyri-tarazlıq hallarına uyğun gəlir. Əgər polimeri elə soyutmaq mümkün olsa ki, hər bir temperaturda sistem tarazlıq halında olsun, onda $V = f(T)$ asılılığı $O'B$ düz xətti ilə ifadə

temperatür azaldıqca eksponensial olaraq artır ($\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}$) və tarazlıq quruluşu yaranmağa macal tapmır. Onda OA, həcmi qeyri-tarazlıq hallarına uyğun gəlir. Əgər polimeri elə soyutmaq mümkün olsa ki, hər bir temperaturda sistem tarazlıq halında olsun, onda $V = f(T)$ asılılığı $O'B$ düz xətti ilə ifadə

olunardı. Şəkildən görünür ki, məxsusi həcmi ölçülmüş qiymətləri onun tarazlıq qiymətlərindən həmişə böyük olur və özü də bu fərq temperaturun qiyməti kiçik olduqca böyük olur. Tarazlıq halını almaq üçün polimer verilmiş temperaturda uzun müddət saxlanılmalıdır.

Təcrübələr göstərir ki, polimerin soyuma sürəti kiçik olduqca şüşələşmə temperaturu kiçik olur.

Şüşələşmə prosesi polimerin sərbəst həcmi müəyyən qiymətə çatması ilə əlaqədardır. Əksər polimerlər üçün şüşələşmə temperaturunda polimerin sərbəst həcmi payı

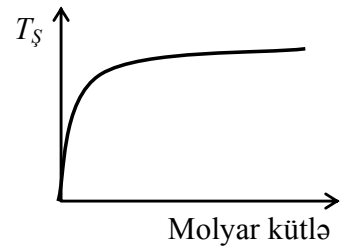
$$f_u = \frac{V_{\text{ср}}^u}{V_{\text{мрх}}^u} = 0,025 \text{ olur. Burada } V_{\text{ср}}^u \text{ və } V_{\text{мрх}}^u \text{ uyğun olaraq,}$$

şüşələşmə temperaturunda polimerin sərbəst və məxsusi həcm-ləridir. Şüşələşmə temperaturundan böyük temperaturlarda ($T > T_u$) f_u kəmiyyəti

$$f_u = 0,025 + a_n(T - T_u) \quad (3.1)$$

düsturu ilə hesablanı bilər. Burada $a_n - (T - T_u)$ halında poli-merin istidən genişlənmə əmsalıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimerin şüşələşmə temperaturu onun molyar kütləsindən asılıdır. Polimerin molyar kütləsi artdıqda şüşələşmə temperaturu (T_u) əvvəl kəskin artır, sonra isə bu artmanın sürəti azalır və nəhayət, özünün sabit qiymətinə çatır.



Şəkil 3.3.

3.3-cü şəkildə polimerin şüşələşmə temperaturunun onun molyar kütləsindən tipik asılılığı verilmişdir ($T_u - M$).

Bu asılılığı təsvir etmək üçün iki düstur təklif olunmuşdur.

$$T_u = T_{u\infty} - k / M \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{T_u} = \frac{1}{T_{u\infty}} + k' / M \quad (3.3)$$

Burada T_u -verilmiş molyar kütləli polimerin mütləq şüşələşmə temperaturu, $T_{u\infty}$ -zəncirin uzunluğunun sonsuz böyük qiymətlərində şüşələşmə temperaturu, k və k' -sabitlərdir. Şüşələşmə temperaturunun sabit qiymətinə uyğun molyar kütlə polimer zəncirinin kinetik mütəhərrikiyindən asılıdır. Zəncirlərin mütəhərrikiyi böyük olan polimerlərdə şüşələşmə temperaturu molyar kütlənin $M > M_\infty$ qiymətlərindən sonra özünün sabit qiymətini alır. Kinetik mütəhərrikiyi kiçik olan polimerlərdə isə şüşələşmə temperaturu özünün sabit qiymətini molyar kütlənin $M > 12000 \div 40000$ və daha böyük qiymətlərində alır.

§3.4. Polimerlərin axma halında reoloji xassələri

Deformasiyaya uğramış polimerlərin reoloji xassələri yaranmış gərginlik, deformasiya və deformasiya sürəti arasındakı funksional asılılıqları müəyyən edir. Müxtəlif temperaturlarda və deformasiya rejimlərində müxtəlif molekulyar kütləli və tərkibli polimer sistemləri üçün alınan bu asılılıqlar onların xassələri, quruluşları və quruluş çevrilmələri haqqında qiymətli məlumatlar verirlər.

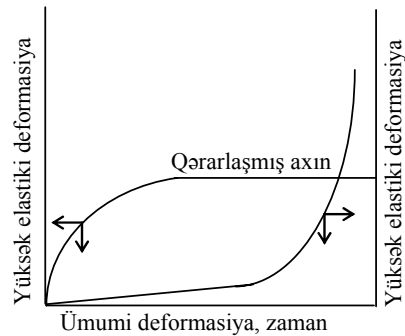
Amorf polimerlər temperaturun şüşələşmə temperaturundan böyük qiymətlərində ya yüksək elastiklik ya da axıcılıq halın kristallik polimerlər isə temperaturun kristalın ərimə temperaturundan böyük qiymətlərində axıcılıq halına keçirlər. Yüksək elastiklik və axıcılıq halları arasında kəskin sərhəd olmur. Axıcılıq, yəni makromolekulların bir-birinə nəzərən istiqamətlənmiş dönməz olaraq yerdəyişmələri bəzən plastik deformasiya adlanır. Makromolekulların dönməz yerdəyişməsinin aktivləşmə enerjisi kimyəvi rabitələrin enerjisindən kiçik

olduqda proses zamanı kimyəvi rabitələr qırılır. Lakin yüksək gərginliklərdə kimyəvi rabitələr qırılır və polimer destruksiya olur, polimerin molyar kütləsi azalır və molekulyar kütlənin paylanması dəyişir.

Axma halında bir sıra polimerlər özlərini özlüelastik cisimlər kimi aparırlar. Əvvəlki paragraflarda qeyd olunduğu kimi polimerdə tətbiq olunan gərginliyin təsiri altında həm yüksək-elastik (dönən) həm də dönməyən deformasiyalar baş verir. Bu makromolekulların konformasiyalarının və onların arasındakı kontaktların məcburi dəyişmələri ilə, yəni polimer sisteminin quruluşunun dəyişmələri ilə müşaiyət olunur.

Sürüşmə zamanı yüksək-elastik deformasiya ε_e dönməz axma (ε_{ax}) deformasiyasına nəzərən həmişə daha böyük sürətlə inkişaf edir. O, zamandan asılı olaraq tədricən artır və çox böyük qiymətlər alır.

Dönməyən axma deformasiyası isə zamandan asılı olaraq qeyri-məhdud artır (şəkil 3.4). Şəkilə ε_e və ε_{ax} kəmiyyətlərinin ümumi ($\varepsilon_{um} = \varepsilon_e + \varepsilon_{ax}$) deformasiyadan (və ya zamandan) asılılığı verilmişdir.



Şəkil 3.4.

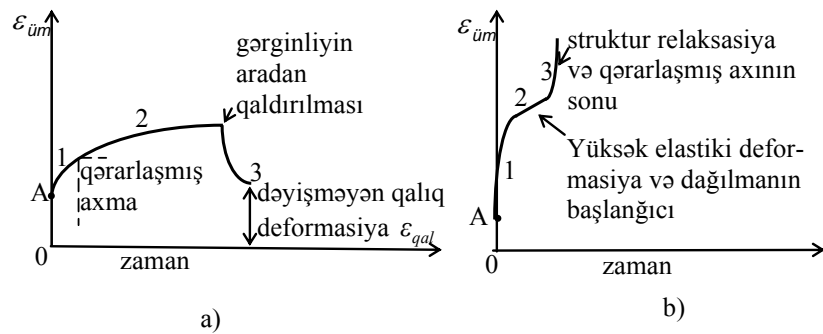
şun bərpa olunması ilə kompensə olunur.

Gərginliyi və deformasiya sürətlərini artırıqda polimer sis-

temlərində makromolekulların yalnız konformasiya dəyişiklikləri deyil, eyni zamanda digər quruluş dəyişiklikləri də baş verir. Hal-hazırda belə hesab olunur ki, axan polimer sistemi (ərinti və ya qatı məhlullar) düyünləri makromolekullar arasındakı kontaktlar olan və ilişmə toru adlanan fluktuasiya xarakterli fəza torundan ibarətdir. Sabit temperaturda xarici təsir olmadıqda fluktuasiya xarakterli torun düyünlərinin sayı sabit olur. Gərginlik tətbiq olunduqda deformasiyaya mane olan kontaktların sayı azalır və polimer sisteminin quruluşu müəyyən dərəcədə dağılır. Düyünlərin qırılması polimerin deformasiyaya qarşı müqavimətini azaldır, gərginlik sorulur və qərarlaşmış axma ilə nəticələnən struktur relaksasiyası baş verir.

§3.5. Sabit gərginlikdə deformasiya

3.5-ci şəkildə polimerin sabit kiçik (a) və sabit böyük (b) gərginliklərin (σ) təsiri ilə ümumi deformasiyasının zamandan asılılığı göstərilmişdir. 0A ani elastik deformasiyadan sonra hər iki halda yüksək elastik deformasiya intensiv inkişaf edir, lakin bu növ deformasiyadan qərarlaşmış axın halına keçidlər fərqli sürətdə baş verirlər. Kiçik gərginliklərdə ümumi deformasiya tədricən baş verdiyi halda, böyük gərginliklərdə ε_{um}^m asılılığı S-ə bənzər xarakter alır və üç hissədən ibarət olur. Əyrinin 1 hissəsi yüksək-elastik deformasiya (ε_{el}) halına uyğun gəlir, sonra ε_{el} artması zəifləyir və eyni zamanda molekullararası rabitələrin bir hissəsi qırılır, axma prosesinin getməsinə kömək edir. Bu zaman sabit gərginlik nisbətən az sayda rabitələrə təsir edir və ona görə də onların dağılması prosesi sürətlənir. Bunun nəticəsində əyri 2 hissəsindəkinə nisbətən dahi kəskin artan üçüncü hissəyə keçir. S-şəkilli hissənin uzunluğu təsir edən gərginliyin qiymətindən asılıdır.



Şəkil 3.5.

§3.6. Polimer sistemlərin özlülüyü

Məlum olduğu kimi, sürüşmə gərginliyi ilə (σ) sürüşmə deformasiya sürəti $\dot{\epsilon}$ arasındakı asılılıq

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\epsilon} \quad (3.4)$$

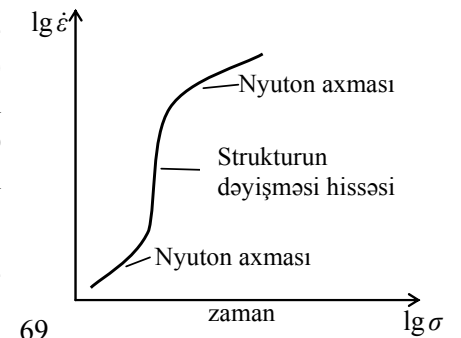
$$\lg \sigma = \lg \eta + \lg \dot{\epsilon} \quad (3.5)$$

kimi Nyuton qanunu ilə ifadə olunur. Burada η -özlülük adlanan mütənasiblik əmsəlidir. Qazlardan və buxarlardan başqa bütün cisimlərin özlülükləri temperaturdan və maddənin təbiətindən asılı olaraq 10^{-2} -dən $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{san}$ intervalında, polimer maddələrinin özlülüyü isə bir neçə min $\text{Pa} \cdot \text{san}$ -dən $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{san}$ intervalında qiymətlər alır. Elə mühitlər vardır ki, onların özlülüyü yəni gərginliyin sürüşmə sürətinə nisbəti sabit temperaturda və təzyiqdə deformasiyanın aparılma şəraitindən asılı olmayıb, sabit qalır. Belə mühitlər Nyuton mühitləri adlanırlar və onlara bir çox kiçikmolekullu mayeləri aid etmək olar. Adı gərginliklər və deformasiya sürətlərində belə mayelərdə baş verən quruluş dəyişiklikləri, istilik hərəkətləri nəticəsində elə böyük sürətlə bərpa olunurlar ki, xarici amillər bu prosesə cüzi təsir göstərə bilirlər. Lakin elə hallar mövcuddur ki, istilik hərəkətinin polimerin quruluşuna, yəni makromolekulların

konformasiyalarına və molekullararası kontaktlara təsiri sürüşmənin təsirindən daha zəif olur. Sürüşmənin sürəti ilə istilik hərəkətləri nəticəsində baş verən relaksasiya proseslərinin sürətləri arasındakı münasibətlərdən asılı olaraq bəzi hallarda gərginlik deformasiya sürəti ilə düz mütənasib olur və $\eta = \text{const}$ olur, bəzi hallarda isə gərginlik deformasiya sürətinə görə zəif dəyişir və onların hər ikisi artdıqca $\sigma / \dot{\epsilon}$ -nisbəti, yəni özlülük azalır. Gərginlikdən və deformasiya sürətindən asılı olan özlülük effektiv özlülük adlanır. Gərginliyin deformasiya sürəti ilə düz mütənasib olmayan belə mayelər qeyri-Nyuton və ya anomal özlülü mayelər adlanırlar. Bir fazalı polimer sistemlərinə gərginliyin və deformasiya sürətinin artması ilə effektiv özlülük həmişə azalır.

§3.7. Özlülüyn gərginlikdən və deformasiya sürətindən asılılığı

Sürüşmə deformasiyasının ən sadə və ən vacib halı qərarlaşmış axma halıdır. Bu halda sürüşmənin sürəti və gərginlik polimerin bütün nöqtələrində zamandan asılı olaraq dəyişmir və yüksək elastik deformasiya sabit qalır, dönməyən axma deformasiyası isə zamandan asılı olaraq bərabər sürətlə artır. 3.6-3.8 şəkillərdə $\lg \dot{\epsilon} - \lg \sigma$, $\lg \eta - \lg \dot{\epsilon}$ və $\lg \eta - \lg \sigma$ asılılıqlarının qrafikləri verilmişdir. Şəkil 3.6-dakı asılılıq axma əyrisi adlanır. Bu əyri müxtəlif sürüşmə sürətləri və gərginliklərində qərarlaşmış axma rejimlərini təsvir edir. Şəkildəki S formalı əyridən görünür ki, kifayət qədər kiçik və böyük sürüşmə gərginlikləri və sürətlərində (σ və $\dot{\epsilon}$ -kəmiyyətləri bir-biri ilə düz mütənasibdirlər) bu asılılıqlar ən böyük və ən kiçik Nyuton özlülüklərinə uyğun gəlir (η_0, η_{min}) və həm də $\eta_0 > \eta_{min}$ şərti ödənilir. Polimer sisteminin təbiətinin

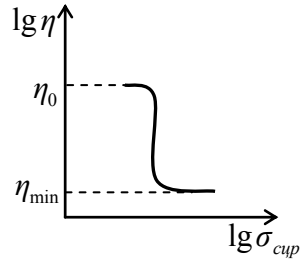


Şəkil 3.6.

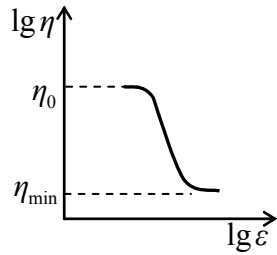
dən asılı olaraq η_0/η_{min} -nisbəti vahidə yaxın qiymətdən bir neçə on dəfələr intervalında dəyişə bilər.

Ən böyük Nyuton özlülüyü bəzən başlanğıc özlülüyü adlanır. Əslində o, hədsiz kiçik gərginliklərə uyğun gəlir ki, bu da σ_T -nin sıfıra ekstrapolyasiya olunduğu hala, yəni polimerin quruluşunun deformasiya hesabına dəyişmədiyi hala uyğun gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu halda əslində quruluş dəyişiklikləri baş versə də istilik hərəkətləri hesabına onlar tezliklə aradan qalxırlar. Belə demək olar ki, bu cür axma rejimlərində quruluş dəyişiklikləri baş vermir.



Şəkil 3.7.



Şəkil 3.8.

Digər tərəfdən σ və $\dot{\epsilon}$ kəmiyyətlərinin bəzi qiymətlərində polimerin quruluşuna göstərilən xarici təsirlər istilik hərəkətlərinin təsirindən qat-qat artıq olur və sürüşmənin, gərginliyinin və sürətinin sonrakı artması polimerin quruluşunu dəyişdirmir. Belə axma rejimində sistem sabit ən kiçik Nyuton özlülüyünə malik olur. Qeyri-Nyuton mayesinin axma qrafikinə ayrişməli hissəsi quruluş budağı adlanır. Bu halda σ və $\dot{\epsilon}$ -kəmiyyətlərinin müəyyən bir qiymətlərindən digər qiymətlərinə keçdikdə onların bu qiymətlər intervalında polimerin özlülüyünü təcrübədə ölçərkən deformasiyanın təsiri ilə quruluş dəyişiklikləri müşahidə olunur. Bu $\sigma/\dot{\epsilon}$ -kəmiyyətinin σ - dan və $\dot{\epsilon}$ -dən asılılığında özünü biruzə verir.

Deformasiyanın intensivliyinin artması polimerin quruluşu-

nu $\eta = \eta_0$ halında olduğuna nisbətən daha çox dəyişdirir. Deformasiyanın intensivliyinin azalması və ya dayandırılması isə polimerin ilkin quruluşunun bərpasına gətirib çıxarır.

Beləliklə, axma prosesində polimer sistemlərinin halının və quruluşunun dönən dəyişilmələri baş verir. Bu hadisə həmişə zamandan asılı olaraq baş verir və tiksotropiya adlanır.

Çox da böyük olmayan intervalda sürüşmə gərginliyi ilə deformasiya sürəti və özlülüklə deformasiya sürəti arasındakı asılılıqlar sadə empirik düsturlarla ifadə olunurlar.

$$\dot{\epsilon} = K \cdot \sigma^v \quad (3.4)$$

$$\eta = \frac{1}{K} (\dot{\epsilon})^{-\left(\frac{1-v}{v}\right)} \quad (3.5)$$

Burada $v > 1$ -olan sabitdir.

§3.8. Ən böyük Nyuton özlülüyünün temperaturdan asılılığı

Axma halında polimerləri xarakterizə edən ən vacib kəmiyyətlərdən biri olan ən böyük Nyuton özlülüyü temperaturdan və polimerin molyar kütləsindən asılıdır. Mayelərdə molekulların bir vəziyyətdən digər vəziyyətə yerdəyişməsi iki faktorla: mayedə molekullar tərəfindən tutulmayan (sərbəst) həcmərin olması və bu yerdəyişməyə səbəb olan qüvvələrin molekullararası qarşılıqlı təsirlərə üstün gəlməsi ilə müəyyən olunur. Bu yerdəyişmələr molekulların istilik hərəkətlərinin təsiri ilə özbaşına baş verə bilər (öz-özünə diffuziya). Axma prosesində molekulların istiqamətlənmiş yerdəyişmələri üçün istilik hərəkətlərinin təsirini tamamlayan qüvvələrin olması tələb olunur. Özlülüyün sərbəst həcmdən asılılığını ilk dəfə Baçinski göstərmişdir. Özlülüyün sərbəst həcmdə daha dəqiq empirik düsturunu Dulittl vermişdir.

$$\ln \eta = a + b \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{ср}}} \approx a + b \frac{V_{\text{max}} + V_{\text{ср}}}{V_{\text{ср}}} \quad (3.6)$$

Burada a və b - mayenin təbiətini xarakterizə edən sabitlər V_{mox} -maddənin 1q-da olan molekulunun məxsusi həcmi, V_{sar} -onun sərbəst həcmidir.

Amorf polimerlərdə molekulunun yerdəyişməsi yalnız polimerin şüşələnmə temperaturundan böyük temperaturlarda baş verir. Əgər şüşələnmə temperaturu hesablama başlanğıcı kimi götürülsə $T > T_s$ temperaturlarında polimerin sərbəst həcmi

$$V_{sar} = V_{sar}^s + \gamma V_{sar}^s (T - T_s) \quad (3.7)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada V_{sar} və V_{cap}^u -uyğun olaraq polimerlərin T və T_s temperaturlarının məxsusi sərbəst həcmədir, α isə $T > T_s$ halında polimerin istidən genişlənmə əmsalidir. Əgər (3.6) tənliyini iki temperatur üçün yazıb, (3.7) düsturunda nəzərə alsaq

$$\lg \frac{\eta_u}{\eta} = \frac{\delta V}{V_{cap}^u} \cdot \frac{T - T_u}{\frac{V_{cap}}{\alpha V_u} + (T - T_u)} = \frac{40(T - T_u)}{50 + (T - T_u)} \quad (3.8)$$

olar. Burada η və η_s özlülüyü T və T_s temperaturlarındakı qiymətləridir.

Sərbəst həcmə kifayət qədər böyük qiymətlərdə polimerin özlülüyünün temperaturdan asılılığına ən çox təsir göstərən amil makromolekul seqmentlərinin bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçməsinə təmin edən molekullararası qarşılıqlı təsirlərin dəf olunmasıdır. Bu proses müəyyən bir potensial çəpərin keçilməsi ilə əlaqədardır. Bu çəpərin hündürlüyü özlü axının Gibbs aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunur ($\Delta G_{özl}$).

Frenkel və Eyrinqin aktivləşmə nəzəriyyəsinə görə özlülüyün temperaturdan asılılığı

$$\eta_0 = A e^{\Delta G_{özl}/RT} = \frac{N_A \cdot h}{V} e^{\Delta G_{özl}/RT} \quad (3.9)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada V -molyar həcm, T -mütləq temperatur, R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabitidir.

Əgər

$$\Delta G_{özl} = \Delta H_{özl} - T \Delta S_{özl} \quad (3.10)$$

yazsaq (3.9) ifadəsi

$$\eta_0 = \frac{N_A h}{V} e^{-\frac{\Delta S_{özl}}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H_{özl}}{RT}} \quad (3.11)$$

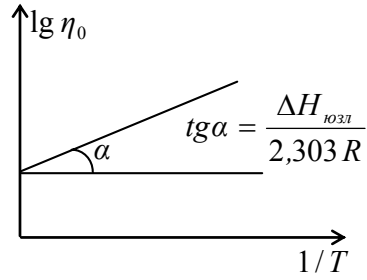
şəklinə düşər. Burada $\Delta H_{özl}$ -özlü axının aktivləşmə istiliyi (aktivləşmə entalpiyası), $\Delta S_{özl}$ -özlü axının aktivləşmə entropiyasıdır. (3.11) düsturunda temperaturdan asılı olmayan hədləri birləşdirsək və sonra loqarifmalasaq

$$\lg \eta_0 = \lg A' + \frac{\Delta H_{özl}}{2,303RT} \quad (3.12)$$

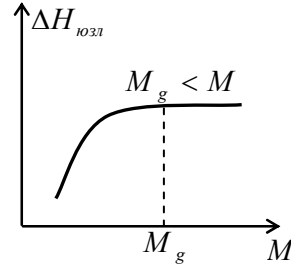
alırıq. Göründüyü kimi, özlülüyün temperaturun tərs qiymətindən asılılığını ($\lg \eta_0 - \frac{1}{T}$) qrafikini qursaq düz xətt alırıq (şəkil 3.9) və bu düz xəttin bucaq əmsalı vasitəsilə axmanın aktivləşmə istiliyini tapmaq olar. $\lg \eta_0 = f(1/T)$ asılılığı xətti olmadığı halda isə axmanın temperaturdan asılı olan effektiv aktivləşmə istiliyi hesablanır

$$H_{efq} = \frac{d \lg \eta}{R d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3.13)$$

Polimerlər üçün axmanın aktivləşmə istiliyinin ($\Delta H_{özl}$) tapılmış qiymətini və bu kəmiyyətin oxşar quruluşlu kiçik molekullu mayelərdə alınan qiyməti ilə müqayisəsi polimerlərin axmasının mexanizminin başa düşülməsində mühüm rol oynayıb.



Şəkil 3.9



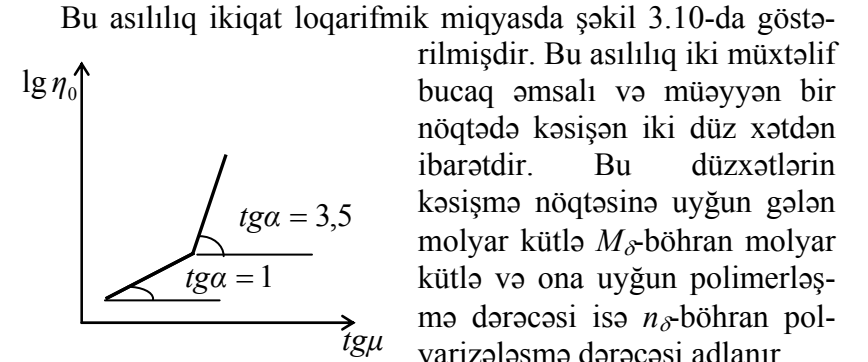
Şəkil 3.10

Müəyyən olunmuşdur ki, kiçikmolekullu birləşmələrin molyar kütlələri artdıqda $\Delta H_{özl}$ məhdud olaraq artaraq özünün doyma qiymətini alır (şəkil 3.10). Beləliklə, polimerlərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı makromolekulun deyil, onun kinetik sərbəst quruluş elementi olan seqmentlərin ölçüləri ilə müəyyən olunur. İstilik hərəkətinin təsiri ilə seqmentlər bir vəziyyətdən başqa vəziyyətə keçirlər.

Adətən seqmentlər 30-40 monomerdən ibarət olur. Polimerlərin axma mexanizmi seqmental olduğundan $\Delta H_{özl}$ kəmiyyətləri bir mol seqmentə aid edilməlidir.

Özlü axmanın özlülüyünün temperaturdan asılılığı və uyğun olaraq özlü axmanın aktivləşmə istiliyi makromolekulun təbiətindən, o cümlədən onun kinetik mütəhərrikiyindən, polimer zəncirinin düzülüşünün requlyarlığından, yan qrupların xarakterindən və bu qruplarda polyar qrupların olmasından asılıdır.

Polimer molekulunun bir haldan başqa hala keçməsi (yerdəyişməsi) üçün çoxlu sayda seqmentlərin yerlərinin dəyişmələri lazımdır. Bu o deməkdir ki, müqavimət, yəni özlülük molyar kütlədən asılı olmalıdır. Doğrudan da, bu asılılıq təcrübədə müşahidə olunmuşdur və göstərilmişdir ki, əksər molekullar üçün bu asılılıq ümumi xarakter daşıyır.



Şəkil 3.11

Bu kəmiyyətlər (M_δ , n_δ) praktik olaraq temperaturdan asılı deyildir. Xətti mütəhərrik zəncirə malik olan polimerlər üçün təcrübi olaraq ən böyük Nyuton özlülüyünün molyar kütlədən asılılığı tapılmışdır

$$\eta_0 = \kappa_1 M_{3,5} \quad M > M_\delta \quad (3.14)$$

$$\eta_0 = \kappa_2 M \quad M < M_\delta \quad (3.15)$$

Burada molyar kütlələrin qiymətləri onların orta qiymətlərinə bərabər götürülmüşdür. k_1 və k_2 -sabitlərdir.

Ən böyük Nyuton özlülüyünün temperaturdan və molyar kütlədən asılılıqlarının bir də təhlili göstərir ki, bu iki vacib faktorun təsirlərini ayırmaq olar. Onda Flori və Foksa görə

$$\eta_0 = f_1(T) f_2(M) \quad (3.16)$$

$$\lg \eta_0 = \lg f_1(T) + f_2(M) \quad (3.17)$$

yaza bilərik.

Molyar kütlənin qiyməti polimerlərin bütün özlü elastik xassələrinə təsir edir. Molyar kütlənin $M > M_\delta$ qiymətlərində yüksəkmolekullu birləşmələrdə böyük dönən yüksək elastik deformatsiya meydana gəlir. Ona görə də müxtəlif polimer homoloqlar sırası polimerlərinin xassələrini müqayisə etdikdə on-

ların bərabər qiymətli mütləq molyar kütlələrini deyil, hər bir molyar kütlənin nə dərəcədə M_δ -dan fərqli olduğunu nəzərə almaq daha məqsədəuyğun olur.

IV Fəsil

Dielektriklərin polyarizəlməsi

Polimerlərin əksəriyyəti dielektrik maddələr olduğundan ümumiyyətlə dielektriklərin xassələrinin, xüsusən də polyarizəlməsini öyrənmək çox vacibdir.

Metallardan və yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq dielektriklərdə elektronların valent zonasından keçirici zonaya keçməsi üçün daha çox enerji tələb olunur. Ona görə də dielektriklər adi hallarda cərəyanı keçirmirlər və onlar əsasən izolyator olurlar.

Dielektriklərin öyrənilməsi iki əsas istiqamətdə gedir. Birinci istiqamətdə verilmiş dielektrik üçün elektrostatika və elektrodinamika qanunlarının köməyi ilə elektrik sahəsinin və cərəyanın sıxlığının mühitdə paylanması, dielektriklərin deşilməsi və s. məsələlər, ikinci istiqamətdə isə dielektriklərin elektrik möhkəmliyini pozmayan, nisbətən kiçik elektrik sahələrinin təsiri ilə onlarda baş verən proseslər öyrənilir. Bu proseslər dielektriklərin tərkibi, onları təşkil edən atom və molekulların quruluşu, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri, başqa sözlə desək, maddənin quruluşu ilə sıx bağlıdır.

Dielektriki elektrik sahəsinə gətirdikdə onu təşkil edən hissəciklərdə (atomlarda, molekullarda, ionlarda) olan müsbət yüklər sahə istiqamətində, mənfi yüklər isə sahənin əks istiqamətində hərəkət edərək dipol əmələ gətirirlər. Əgər dielektrikin özündə dipollar varsa (polyar molekullar) onda həmin dipollar xarici sahə istiqamətinə yönəliirlər. Dipolların yönəlməsi dielektrikdə oxu sahə istiqamətində olan yeni dipolların əmələ gəlməsinə ekvivalentdir. Hər bir belə dipolun dipol momenti polyar molekulun dipol momentinin xarici sahə

istiqamətindəki proyeksiyasına bərabərdir. Beləliklə, dielektrikin polyarizəlməsi elektrik sahəsinin təsiri ilə vahid həcmdə əmələ gələn dipol momentlərinin cəmi ilə, yəni dielektrikin elektrik momenti və ya dipol momenti ilə (\vec{p}_i) xarakterizə etmək olar

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i / \quad (4.1)$$

Burada \vec{p}_i - sahənin təsiri ilə əmələ gəlmiş elementar dipol momenti, n isə vahid həcmdə olan dipolların sayıdır. Bütün dipol momentləri sahə istiqamətində yönəldikləri üçün (4.1) vektorial cəmini skalyar cəmlə əvəz etmək olar:

$$P = pn \quad (4.2)$$

Məlumdur ki, P kəmiyyətini təcrübədən tapıla bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək mümkündür. Digər tərəfdən, həcmnin elektrik momentinin qiymətini sahənin təsiri ilə əmələ gələn dipol momentlərini bilməklə də hesablamaq olar ki, bunlar da dielektrikin molekulyar sabitləri ilə əlaqədardır. Beləliklə də, dielektrikin molekulyar sabitlərini təcrübədə ölçülən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar.

§4.1. Elektron polyarizəlməsi

Yüklərin (elektronların, ionların) sürüşməsi hesabına polyarizəlmə bütün dielektriklər üçün ümumi xassə kimi götürülə bilər. Əgər hər hansı atom və ya ion elektrik sahəsinə gətirilərsə, onda elektronlar sahənin əksinə, nüvə isə sahə istiqamətinə sürüşür və bu zaman

dipol momenti yaranır. Bu dipol momenti induksiya olunmuş dipol momenti, polyarizəlmə isə elektron polyarizəlməsi və ya elektron buludlarının sürüşmə polyarizəlməsi adlanır. Əgər atomda elektron nüvəyə elastiklik qüvvəsi ilə bağlıdırsa, onda orbitə perpendikulyar sahənin təsiri nəticəsində x qədər sürüşsə o,

$$Kx = eE \quad (4.3)$$

şərti ilə müəyyən olunan yeni tarazlıq halına gələcəkdir. Burada k -elastiklik əmsalı, e -elektronun yükü, E -elektrik sahəsinin intensivliyidir. Bu zaman

$$\mu = e \cdot x \quad (4.4)$$

dipol momenti əmələ gəlir. Tarazlıq halında sürüşmənin

$$x = \frac{eE}{k} \quad (4.5)$$

qiymətini nəzərə alsaq

$$\mu = \frac{e^2}{k} \cdot E = \alpha E \quad (4.6)$$

olar. İnduksiya olunmuş dipol momenti ilə sahənin intensivliyi arasındakı mütənəsiblik əmsalı

$$\alpha = \frac{e^2}{k} \quad (4.7)$$

polyarizəlmə əmsalı adlanır.

Elektronun kiçik yerdəyişmələrində onu geri qaytaran qüvvənin doğrudan da kvazielastiklik qüvvəsi ($F=kx$) olduğunu ən sadə atom olan hidrogen atomu misalında göstərmək olar (şəkil 4.1). Göründüyü kimi, elektronu geri qaytaran qüvvə elektronla nüvənin qarşılıqlı cazibə

qüvvəsinin sahə istiqamətindəki proyeksiyasına bərabərdir:

$$f = f_0 \cdot \sin \beta = \frac{e^2}{r^2 + x^2} \cdot \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} = \frac{e^2 x}{(r^2 + x^2)^{3/2}} \quad (4.8)$$

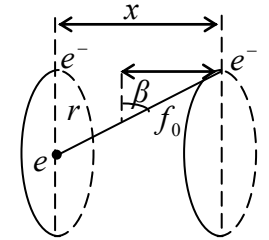
Burada r -orbitin radiusudur.

Əgər $x \ll r$ olarsa, onda

$$f = \frac{e^2}{r^3} \cdot x = kx \quad (4.9)$$

yazmaq olar. Burada

$$k = \frac{e^2}{r^3} \quad (4.10)$$



Şəkil 4.1.

sabit kəmiyyət olub, kvazielastiklik əmsalı adlanır.

k -nın (4.10) qiymətini polyarizəlmə əmsalının (4.7) düsturunda yazsaq

$$\alpha = \frac{e^2}{k} = r^3 \quad (4.11)$$

olar.

Hidrogen atomunun birinci orbitinin radiusu $\approx 0,5 \cdot 10^{-8}$ sm tərtibində olduğundan polyarizəlmə əmsalı $\alpha = 0,125 \cdot 10^{-24}$ sm³ tərtibində olar.

Beləliklə, atomun polyarizəlmə əmsalı onun elektron orbitinin radiusunun kubu ilə xarakterizə olunur, yəni elektron nüvədən uzaq olduqca, onun nüvə ilə qarşılıqlı cazibə qüvvəsi az olar, o, xarici sahə tərəfindən daha çox sürüşməyə məruz qalar və nəticədə atom daha çox polyarlaşır. Deməli, ən çox polyarizəlmən elektronlar nüvə tərəfindən ən az cəzb olunan valent elek-

tronları olur. Deyilənləri nəzərə alsaq, Mendeleev cədvəlində sütun boyu aşağıya doğru atomların polyarizəlmə əmsalı iki səbəbdən artar: bir tərəfdən elektronların sayının, digər tərəfdən isə orbitlərin radiusunun böyüməsi sayəsində artar, lakin sətir boyu, yəni soldan sağa getdikcə başqa mənzərə alınır: bir tərəfdən elektronların sayı artır (α – artır), digər tərəfdən isə orbit kiçilir və bu da polyarizəlmə əmsalının azalmasına səbəb olur. Deyilənlərin düzgün olmasına parlaq misal karbon və azot atomlarının eyni polyarizəlmə əmsalına malik olmalarıdır. Aydın ki, buna səbəb yuxarıda göstərilən iki effektin bir-birini kompensasiya etməsidir.

§4.2. İon sürüşməsi polyarizəlməsi

Ümumiyyətlə, ion sürüşməsi polyarizəlməsi müxtəlif adlı ionların bir-birinə nəzərən sürüşməsi zamanı meydana çıxır. Bu növ polyarizəlməni iki müxtəlif adlı ionlardan ibarət olan molekul misalında daha yaxşı araşdırmaq olar. Molekulda hissəciklərin arasındakı qarşılıqlı təsirləri mürəkkəb xarakter daşıyırlar. Burada iki limit halı mövcud ola bilər. Birinci halda elektron buludunun çox hissəsi bir atomdan digər atoma keçir və bunun nəticəsində iki müxtəlif adlı ionlar əmələ gəlir. İonların arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsi, elektronların arasında isə itələmə qüvvələri yaranır. Bu zaman qalan qüvvələr (Van-der-Vaals və s.) çox kiçik olduğundan onları nəzərə almamaq olar. Bu cür kimyəvi rabitə heteropolyar (ion) rabitə adlanır. Digər halda isə atomların elektronları kollektivləşir və homopolyar rabitə yaranır.

İonların elektron örtüklərinin bir-birini itələmə enerjisi aşağıdakı funksiya ilə xarakterizə olunur.

$$U = \frac{b}{r^n} \quad (4.12)$$

Burada r -ionların mərkəzləri arasındakı məsafə, n -qarşılıqlı təsirin təbiətindən asılı olaraq 7-11 arasında dəyişən ədəddir, b -sabitdir.

Heteropolyar molekulda ionlar arasındakı Kulon cazibə qüvvəsi ilə elektron örtükləri arasında itələmə qüvvələrinin bərabərliyi molekulda tarazlıq vəziyyəti yaradır:

$$\frac{q^2}{a^2} = -\frac{n \cdot b}{a^{n+1}} \quad (4.13)$$

burada a -ionlar arasındakı məsafənin tarazlıq halındakı qiyməti, q -ionun yüküdür. Bu cür heteropolyar molekulda xarici elektrik sahəsinə gətirsək, hər iona qE qüvvəsi təsir edərək onları bir-birindən uzaqlaşdırar və induksiya dipol momenti yaranar. Əgər sahə molekulun oxu istiqamətində yönəlsin, onda tarazlıq şərti üçün (4.15)-dən ($b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}$ olduğunu nəzərə alsaq)

$$\frac{q^2}{r^2} + \frac{q^2 a^{n-1}}{r^{n+1}} + qE = 0 \quad (4.14)$$

tənliyini alırıq. Burada r - sahə olduqda ionların mərkəzləri arasındakı məsafədir.

Sahənin təsiri altında hər bir ion öz yerini Δr məsafəsi qədər dəyişir. Onda ionların mərkəzləri arasın-

dakı məsafə $2\Delta r$ qədər artır. Kiçik sahələrdə bu yerdəyişmə ionlar arasındakı məsafədən xeyli kiçik olur ($2\Delta r \ll r$). Bu zaman yaranan induksiya dipol momenti

$$P = 2q\Delta r \quad (4.15)$$

kimi təyin olunur.

Sonra

$$qE = k\Delta r \quad (4.16)$$

Tarazlıq şərtindən Δr -i tapıb (4.15)-də yerinə yazsaq

$$P = \frac{2q^2 E}{k} \quad (4.17)$$

alırıq. Buradan isə $P = \alpha E$ olduğunu nəzərə alsaq polyarizəlmə əmsalı α üçün

$$\alpha = \frac{P}{E} = \frac{2q^2}{k} \quad (4.18)$$

ifadəsini alırıq.

Elastiklik əmsalı k -nın qiymətini isə sahənin təsiri ilə ionların kiçik Δr sürüşməsi hesabına onların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinin ($\Delta r \rightarrow 0$) olduqda dəyişməsindən tapmaq olar:

$$U(r + 2\Delta r) - U(r) = \frac{k(\Delta r)^2}{2} + \frac{k(\Delta r)^2}{2} \quad (4.19)$$

Bu tənliyi Δr -ə görə 2 dəfə diferensiallayaraq k -nın qiymətini tapa bilirik:

$$k = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0}$$

$$(4.20)$$

Elastiklik əmsalının bu qiymətini polyarizəlmə əmsalının (4.18) ifadəsində yerinə yazsaq

$$\alpha = \frac{4q^2}{\frac{\partial^2 U(r + 2\Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0}} \quad (4.21)$$

alırıq.

Beləliklə, potensial enerjinin koordinatdan asılılığını bilməklə ion yerdəyişməsi polyarizəlmə əmsalını (4.21) düsturuna əsasən tapa bilirik. Verilmiş konkret molekul üçün yuxarıda göstərilən əməliyyatları yerinə yetirsək və $\Delta r = 0$ olduqda, $r = a$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\alpha = \frac{a^3}{n-1} \quad (4.22)$$

olar. İonlar arasında məsafəni onların radiuslarının cəmi kimi götürsək

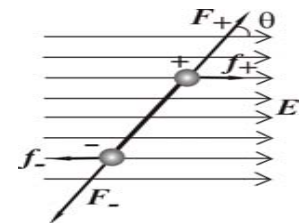
$$\alpha = \frac{(r_1 + r_2)^3}{n-1} \quad (4.23)$$

alırıq.

Buradan görünür ki, ion yerdəyişməsi polyarizəlməsi də elektron yerdəyişməsi polyarizəlməsi tərtibindədir.

§4.3. Bir-birilə elastik rabitədə olan polyar molekulların polyarizəlməsi

Sabit dipol momentləri (P_0) olan polyar molekullar xarici elek-



Şəkil 4.2

trik sahəsinin təsiri altında sahə istiqamətində yönəlməyə çalışdıqda molekulların istilik hərəkəti bu yönəlməyə mane olur. Bir sıra hallarda (bəzi bərk dielektrlərdə) polyar molekullar bir-biri ilə kvazielastiki qüvvələr ilə sıx bağlı olurlar və onlar xarici sahəyə gətirildikdə çox kiçik bucaq qədər dönərək qismən polyarlaşmış olurlar (şəkil 4.2). Fərz edək ki, polyar molekul sahə olmadıqda ətraf molekullarla kvazielastiki qüvvələrilə rabitə nəticəsində müəyyən oriyentasiyaya malikdir və bu oriyentasiya xarici sahə ilə θ bucağı əmələ gətirir. Vahid yükə təsir edən F qüvvəsi hər hansı daxili sahənin intensivliyini xarakterizə edir. Onda xarici sahə olmadıqda bərkidilmiş polyar molekulun potensial enerjisi

$$U_0 = (-P_0 \cdot F) = -P_0 \cdot F \cos \theta \quad (1)$$

olar. Burada dipolun oxu ilə F qüvvəsinin arasında qalan bucaq sıfıra bərabərdir. Xarici sahə dipola təsir edərək fırlanma momenti yaradır və molekulu öz istiqamətinə döndərir. Xarici bircinsli E sahəsində polyar molekula təsir edən fırlanma moment elektrostatikadan məlum olduğu kimi

$$M = P_0 E \sin(\theta) \quad (4.25)$$

olar. Xarici sahənin fırlanma momenti kvazielastiki qüvvənin tərsinə fırlanma momentinə bərabər olduqda molekul tarazlıqda olar. Tutaq ki, tarazlıq halı dipolun θ_1 bucağı qədər fırlanmasına uyğun gəlir (şəkil 4.3). Onda tarazlıq şərti

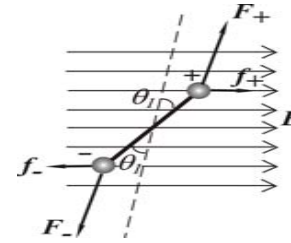
$$P_0 \cdot F \sin \theta_1 = P_0 E \sin(\theta - \theta_1) \quad (4.26)$$

kimi olar. Buradan

$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin(\theta - \theta_1) \quad (4.27)$$

alarıq. Əgər polyar molekulun möhkəm bərkidildiyini qəbul etsək, yəni $\theta_1 \ll \theta$ olarsa (4.27)-dən

$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin \theta \quad (4.28)$$



Şəkil 4.3.

alarıq.

Polyar molekulun θ_1 bucağı qədər dönməsi sahə istiqamətində müəyyən dipol momentinin əmələ gəlməsinə ekvivalentdir. Doğrudan da, molekul dönənə qədər onun dipol momentinin sahə istiqamətində proyeksiyası $P_0 \cos \theta$

idisə, döndükdən sonra $P_0 \cos(\theta - \theta_1)$ olacaqdır. Onda induksiya olunan dipol momenti

$$P = P_0 \cos(\theta - \theta_1) - P_0 \cdot \cos \theta = P_0 \cdot \cos \theta \cdot \cos \theta_1 + P_0 \sin \theta \cdot \sin \theta_1 - P_0 \cos \theta \quad (4.29)$$

və ya

$$P = -2P_0 \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \cdot \cos \theta + P_0 \sin \theta \cdot \sin \theta_1 \quad (4.30)$$

olar. Burada $\theta_1 \ll \theta$ olduğunu nəzərə alsaq

$$P = P_0 \sin \theta \sin \theta_1 \quad (4.31)$$

olar. Alınan ifadədə (4.28) qiymətini yazsaq

$$P = \frac{P_0 \sin^2 \theta}{F} E$$

(4.32)

və ya

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \theta}{P_0 \cdot F} E$$
(4.33)

alarıq.

Digər tərəfdən $P_0 F = |u_0|$ olduğundan

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \theta}{|u_0|} E$$
(4.34)

olar və nəhayət, bağlı polyar molekulun polyarizəlmə əmsalı

$$\alpha_p = \frac{P}{E} = \frac{P_0^2 \cdot \sin^2 \theta}{|u_0|}$$
(4.35)

ifadəsi ilə təyin olunur.

Beləliklə, bu növ polyarizəlmə sahənin kvazi elastiklik qüvvəsi ilə əmələ gətirdiyi bucaqdan asılıdır. Maksimal polyarizəlmə (maksimal dönmə) onların F və E vektorlarının bir-birinə perpendikulyar olduğu halda ($\sin \theta = 1$) baş verir:

$$\alpha_{p_{\max}} = \frac{P_0^2}{|u_0|}$$
(4.36)

Dediklərimizi 1sm^3 -də n sayda dipol olan cismə tətbiq etsək və hesab etsək ki, xarici sahə x oxu boyunca yönəlib, onda $2n/3$ sayda molekul sahənin təsirinə məruz qalmış olar. Onda vahid həcmə elektrik momenti

$$P = \frac{2}{3} n \alpha_{\max} \cdot E = \frac{2}{3} \frac{P_0^2}{|u_0|} n \cdot E$$

(4.37)

olar.

Beləliklə, elastiklik qüvvəsi ilə bir-birinə bağlı olan polyar molekulunun polyarlaşma əmsalı nəinki hər bir molekulun dipol momentindən, eyni zamanda molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisindən də asılıdır.

§4.4. İstilik hərəkətindən asılı olan polyarizəlmə

İstənilən dielektrikdə müəyyən miqdarda yüklü zərrəciklər vardır ki, onlar ətraf hissəciklərlə çox zəif əlaqədə olurlar. Onlar xaotik istilik hərəkəti nəticəsində müəyyən məsafələr qət edirlər ki, bu məsafələr bəzən hissəciklərin ölçülərindən böyük olur. Belə dielektriklər xarici elektrik sahəsinə gətirildikdə onların xaotik hərəkətləri qismən nizamlanır (istiqamətlənir). Nəticədə elektrik yükləri asimmetrik paylanaraq dielektrikdə müəyyən elektrik momenti yaradırlar və dielektrik polyarizəlanır. Bu polyarizəlmənin elektrik sahəsi vasitəsilə yaranmasına baxmayaraq o, eyni zamanda hissəciklərin istilik hərəkətindən də asılı olur. Belə hissəciklərə dielektrik daxilində cismən sərbəst olan polyar molekulaları, polyar radikalları və nəhayət, ayrı-ayrı ionları misal göstərmək olar. Polyar molekulaların oriyentasiyası istilik oriyentasiya polyarizəlməsi ionların hərəkəti zamanı yaranan polyarizəlmə isə istilik ion polyarizəlməsi adlanır. İstilik hərəkəti ilə bağlı müxtəlif polyarizəlmələr ümumi qanunauyğunluqlara malikdirlər. Ona görə də əvvəlcə istilik ion polyarizəlməsinə baxaq və sonra onu başqa növ istilik polyarizəlməsinə tətbiq edək.

§4.5. İstilik ion polarizəlməsi

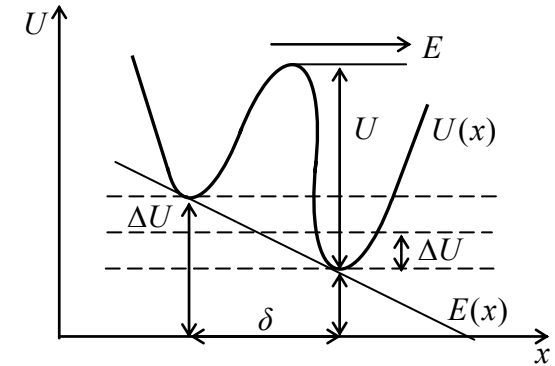
Fərz edək ki, dielektrik ya ionlardan təşkil olunub ya da özündə ionlar saxlayır. Bu ionlar ətraf hissəciklərlə (ion və ya molekullar) əhatə olunduğundan onların hərəkəti qismən məhduddur. Onda hər bir ion özünün minimum enerjisində uyğun vəziyyətində (şəkil 4.4) olur. Tutaq ki, ion digər 2 tarazlıq vəziyyətində də ola bilər. İon 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə və ya tərsinə keçmək üçün potensial çəpərin U hündürlüyü qədər enerji əldə etməlidir. İonun bu iki vəziyyətin birindən digərinə keçid ehtimalı potensial enerjinin yerli maksimumundan və istilik hərəkətindən (temperaturdan) asılıdır. İonların istilik hərəkəti bərkidilmiş halda rəqsi hərəkətdən və digər bərkidilmiş hala keçməkdən ibarətdir. İonların içərisində 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə yalnız enerjisi U -ya bərabər və ya ondan böyük olanları keçə bilər. İonun enerjisinin $E \geq U$ olması ehtimalı Bolsman statistikasına görə

$$e^{-\frac{U}{kT}} \quad (4.38)$$

kəmiyyəti ilə müəyyən olunur. Burada U -potensial çəpərin hündürlüyü, k -Bolsman sabiti, T -mütləq temperaturdur. Bərkidilmiş halda, yəni 1 və 2 vəziyyətlərində ionun rəqs tezliyinin (ν) qiyməti onun öz ətrafı ilə elastiki rəbitəsi ilə təyin olunur. Heç bir xarici qüvvə olmadıqda ionun 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə və tərsinə keçmə ehtimalları eyni olur. 1sm^3 -dəki ionların sayını n_0 ilə işarə etsək, onda 1saniyədə vahid həcmdə verilmiş istiqamətdə keçən ionların sayı

$$n = \frac{n_0}{6} v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (4.39)$$

olar. Burada $n_0/6 - x$ oxunun müsbət istiqamətində hərəkət edən (rəqs edən) ionların sayı, $\frac{n_0}{6} \cdot v - U$ potensial çəpərini keçmək üçün edilən cəhdlərin sayı, n isə 1sm^3 -də 1 saniyə ərzində 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə keçən ionların sayıdır. Çünki, 1



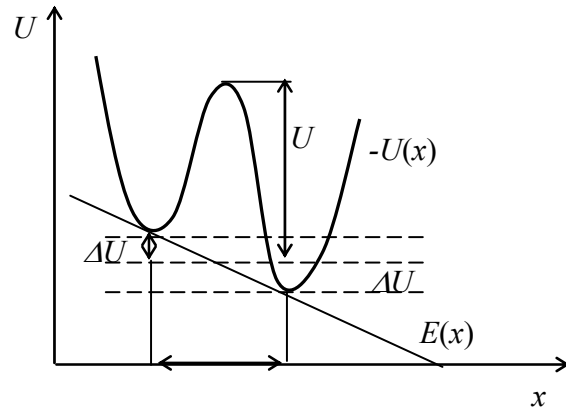
Şəkil 4.4.

vəziyyətdən 2 vəziyyətinə yalnız elə ionlar keçə bilər ki, onların enerjisi ya U -ya bərabər, ya da ondan böyük olsun. Sahə olmadıqda vahid həcmdə 1 saniyədə 1 vəziyyətdən 2 vəziyyətinə keçən ionların sayı əks istiqamətdə keçən ionların sayına bərabər olur. İonların xaosik istilik hərəkətləri nəticəsində bütün istiqamətlər bir-birinə ekvivalentdirlər. Bu halda yüklər (ionlar) dielektrikdə bərabər paylanırlar. Əgər dielektriki xarici bircinsli E elektrik sahəsinə gətirsək, mənzərə kəskin dəyişər.

Fərz edək ki, sahə x oxu istiqamətindədir. Sahə

bircinsli olduğu üçün ionun sahədə potensial enerjisi məsafədən xətti asılı olacaqdır (şəkil 4.5). İonun yekun potensial enerjisinin məsafədən asılılığı bu iki ayrının cəmi olacaqdır (şəkil 4.5). Göründüyü kimi, sahənin təsiri ilə ionun 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçməsi üçün lazım olan enerji ΔU qədər azalır, əks istiqamətdə keçməsi üçün isə lazım olan enerji ΔU qədər artır. Birinci halda potensial çəpərin hündürlüyü $U - \Delta U$, ikinci halda isə $U + \Delta U$ olacaq. Burada ΔU -sahənin təsiri ilə δ məsafəsində potensial enerjinin dəyişməsidir. İonun yükü q olsa, onda

$$\Delta U = \frac{qE\delta}{2}$$



Şəkil 4.5.

(4.40)

olar. Hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 1 vəziyyətində olan ionların sayının azalmasını və ya 2 vəziyyətində olan ionların sayının artmasını xarakterizə edən Δn -ə görə qurulmuş diferensial tənliyin həlli

$$\Delta n = c \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{n_0 \cdot \Delta U}{6kT} \quad (4.41)$$

ifadəsinə gətirir. Burada c -sabitdir və $t=0$, $\Delta n=0$ olan halda

$$c = -\frac{n_0 \Delta U}{6kT} \quad (4.42)$$

olur. Bundan başqa, (4.41)-də

$$\tau = \frac{U}{2v} e^{\frac{U}{kT}} \quad (4.43)$$

işarə edilmişdir.

Beləliklə,

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (4.44)$$

alırıq.

Tarazlıq halında ($t \rightarrow \infty$)

$$\Delta n = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} \quad (4.45)$$

olur. Yuxarıdakı ifadələrdə τ kəmiyyəti (4.44) relaksasiya müddəti adlanır və sahənin təsiri altında Δn -in artma sürətini göstərir.

Beləliklə, elektrik sahəsi yüklərin simmetrik paylanmasına gətirir. Burada ionun elektrik sahəsində qazandığı enerji onun bərkidilmiş yerindən qopmasına kifayət etməsə belə, bu cür asimetriya yaranır, çünki ionların aktivləşməsi istilik hərəkəti nəticəsində baş verir, elektrik

sahəsi isə ionların bir haldan digər hala keçməsinə istiqamətləndirir.

(4.45) düsturundan istifadə etməklə vahid həcmdəki elektrik momentini hesablayaq. Bu zaman $\Delta U \ll kT$ olduğunu nəzərə alacağıq. 1 vəziyyətindən 2 vəziyyətinə keçmiş hər bir ion $q\delta$ dipol momenti yaradır. Onda vahid həcmdə yaranan elektrik momenti

$$P = \Delta n \cdot q\delta = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12kT} E \quad (4.46)$$

olar.

Buradan istilik ion polyarizəlməsi üçün polyarlaşma əmsalı

$$\alpha_T = \frac{P}{n_0 \cdot E} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \quad (4.47)$$

kimi təyin olunur.

Göründüyü kimi, temperatur artdıqca P və α_T azalır, yəni istilik hərəkəti ionların nizamlı (istiqamətli) hərəkətinə mane olur.

§4.6. İstilik oriyentasiyası polyarizəlməsi

Əvvəlki paragrafda (4.3) biz bir-biri ilə elastiklik qüvvəsi ilə bağlı olan polyar molekulların xarici sahədə oriyentasiya polyarizəlməsinə baxdıq. İndi isə bir-biri ilə ya bağlı olmayan, ya da ki, çox zəif bağlı olan sərbəst polyar molekulların sahənin təsiri ilə oriyentasiyasına baxaq.

Sahə olmadıqda "sərbəst" polyar molekullar xaotik paylanırlar və onların hər üç perpendikulyar ox

istiqamətində olması ehtimalları eynidir. İstilik hərəkəti nəticəsində molekullar öz əhatələrindən aralanaraq başqa tarazlıq halına keçirlər. Bu xaotik proses molekulların paylanmasında heç bir nizam yaratmır, hər bir ox (x, y, z) istiqamətində vahid həcmdə hər an molekulların ümumi sayının $1/3$ -i olur. Xarici sahənin qoşulması polyar molekulların oxlar boyunca xaotik paylanmasına asimmetriklik gətirir. Sonrakı proseslər istilik ion polyarizasiya prosesinə oxşar olur. "Sərbəst" ion irəliləmə hərəkəti edərək bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. "Bağlı" polyar molekul isə fırlanma hərəkəti edərək bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. Sahənin təsiri isə onun istiqamətinə dönən polyar molekulların sayını artırır, əks istiqamətdə dönənlərin sayını isə azaldır. Tarazlıq yarandıqda sahə istiqamətində olan dipolların sayı daha çox olur. Bu isə dielektrikdə müəyyən miqdarda elektrik momentinin yaranmasına gətirir. Əvvəlki paragrafdakı mülahizələrdən istifadə edərək sahə istiqamətində yönələn artıq dipolların Δn sayını tapmaq olar

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} = \frac{n_0 \cdot P_0 E}{6kT} \quad (4.48)$$

Burada P_0 -1 molekulun dipol momentidir. Belə halda elektrik momentinin kompensə olunmayan hissəsi sahə istiqamətində olan dipolların sayı ilə sahənin əksinə yönəlmiş dipolların sayı arasındakı fərqlə, yəni Δn -in iki misli ilə müəyyən olunacaq

$$P = 2 \cdot \Delta n \cdot P_0 = 2(n_2 - n_1)P_0 = \frac{n_0 P_0^2}{3kT} E \quad (4.49)$$

Onda 1 molekulun payına düşən dipol momentinin sahə

istiqamətində proyeksiyası

$$\bar{P} = \frac{P}{n_0} = \frac{P_0^2}{3kT} \cdot E \quad (4.50)$$

ona uyğun polyarizəlmə əmsalı isə

$$\alpha_{p,T} = \frac{\bar{P}}{E} = \frac{P_0^2}{3kT} \quad (4.51)$$

olar.

Beləliklə, istilik hərəkəti ilə bağlı iki növ sadə polyarizəlmə təxminən eyni qayda ilə hesablanır. Hər iki halda vahid həcmdəki elektrik momenti temperatur artdıqca azalır. Hər iki halda tarazlıq vəziyyətləri arasındakı potensial çəpər (U) elektrik momentlərinin ifadəsinə daxil olmur. Bunun səbəbi, deyildiyi kimi, ondan ibarətdir ki, hissəciyin tarazlıq halından çıxarılması istilik hərəkəti enerjisi hesabına olur. Sahənin gördüyü iş hissəciyi stasionar halda bərkidilmiş vəziyyətindən qoparmağa kifayət etmir. Potensial çəpərin hündürlüyü isə yalnız polyarizəlmənin qərarlaşması zamanını, yəni relaksasiya müddətini müəyyənləşdirir ($\tau = e^{\frac{U}{kT}} / 2\nu$).

§4.7. Dielektriklərin polyarizəlmənin və dielektrik nüfuzluğu

Yuxarıda göstəriləyi kimi, dielektrikin P elektrik momentini (polarizəlmə vektorunu) təcrübədən tapıla bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar. Digər tərəfdən, dielektrikin elektrik momenti müxtəlif növ polyarizəlmələr hesabına yaranan dipol momentlərinin cəmi kimi də hesablanı bilər. Bu dipol momentləri isə dielektriklərin molekulyar sabitləri ilə əlaqədardır.

Beləliklə, polyarizəlmələri öyrənməklə dielektrikin molekulyar sabitlərini təcrübədə ölçülə bilən dielektrik nüfuzluğu ilə əlaqələndirmək olar. Əvvəlki paraqraflardan görüldüyü kimi, polyarizəlmənin sadə növlərini əsasən iki sinfə temperaturdan asılı olmayan sürüşmə polyarizəlməsinə və bir-biri ilə rəbitədə olan hissəciklərin temperaturdan asılı olan yerdəyişməsi polyarizəlməsinə bölmək olar. Ona görə dielektrikin ümumi elektrik momenti

$$P = n(\alpha_0 + \alpha_1)E \quad (4.52)$$

olar. Burada n – 1sm^3 -da polyarizəlmədə iştirak edən molekulaların sayı, E – molekula təsir edən elektrik sahəsinin intensivliyi, α_0 – temperaturdan asılı olmayan sürüşmə polyarizəlməsi, α_1 – temperaturdan asılı olan yerdəyişmə polyarizəlməsi. Öz növbəsində

$$\alpha_0 = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_\mu \quad (4.53)$$

kimi yazıla bilər. Burada α_e – elektron sürüşməsi polyarizəlməsi, α_i – ion sürüşməsi polyarizəlməsi, α_μ – isə elastiklik qüvvələri ilə qarşılıqlı təsirdə olan dipolların sürüşməsi polyarizəlməsidir. Dielektriklərdə əlaqəli dipollar olmazsa $\alpha_\mu = 0$ və $\alpha_0 = \alpha_e + \alpha_i$ olar. Temperaturdan asılı olan polyarizəlmədə iştirak edən molekulaların sayını n_1 , temperaturdan asılı olmayan polyarizəlmədə iştirak edən molekulaların sayını isə n_0 -la işarə etsək (adətən $n_1 \ll n_0$ olur) elektrik momenti üçün

$$P = (n_0\alpha_0 + n_1\alpha_1)E \quad (4.54)$$

alırıq.

İndi isə çox vacib bir məsələyə – təcrübədə ölçülə

bilən dielektrik nüfuzluğunu, elektrik momentini və dielektrikin molekulyar sabitlərini polyarizəlmərlə əlaqələndirməyə qayıdaq. Kondensatorun lövhələri arasında yaradılmış elektrostatik sahədə dielektrikin özünü necə aparmasına baxaq. Lövhələrdəki yüklərin səthi sıxlıqları $+\sigma$ və $-\sigma$ olarsa vakuumda elektrik sahəsinin intensivliyi

$$E = 4\pi\sigma \quad (4.55)$$

kimi təyin olunur. Lövhələr arasındakı potensial fərqi (gərginlik) U olduqda

$$U = |E_0|d \quad (4.56)$$

olar, d –lövhələr arasındakı məsafədir. Lövhələr arasındakı fəzanı dielektriklə doldursaq bu potensial fərqi U/ϵ_s olar. Burada ϵ_s –dielektrikin statik dielektrik nüfuzluğudur. Onda (4.55) ifadəsində sahə (E), ϵ_s dəfə azalar və

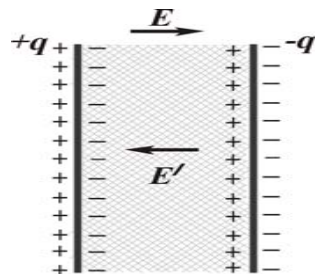
$$E = \frac{4\pi q}{\epsilon_s} \quad (4.57)$$

olar. Beləliklə, dielektrik nüfuzluğu

$$\epsilon = \frac{E_0}{E} \quad (4.58)$$

olar.

Dielektrik nüfuzluğunun qiymətini kondensatorun tutumunun vakuumda və dielektrikdəki qiymətləri ilə əlaqələndirmək olar



Şəkil 4.6.

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0} \quad (4.59)$$

Burada C_0 və C kondensatorun lövhələri arasında uyğun olaraq vakuum və dielektrik olan haldakı tutumlarıdır. Elektrik sahəsinin dielektrikə təsiri, dielektrikin səthlərinin əks işarəli yüklənməsinə ekvivalentdir ki, bu da kondensatorun tutumunu artırır (şəkil 4.6).

Müsbət yüklənmiş lövhənin yaxınlığında mənfi yüklərin, mənfi yüklənmiş lövhənin yaxınlığında isə müsbət yüklərin toplanması q yükünü qismən azaldır. (4.55) və (4.56) ifadələrini birgə həll etsək

$$\sigma = q \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s} \quad (4.60)$$

alar. Kondensatorun tutumunun artmasının səbəbi dielektrikin elektrik sahəsinin təsiri ilə polyarizəlməsidir. Elektrostatika qanunlarına görə kondensatorun daxilindəki E sahəsi, q yüklərinin yaratdığı E_0 –sahəsi ilə dielektrikdə induksiya olunmuş dipolların yaratdığı $4\pi\vec{P}$ sahəsinin fərqinə bərabər olur.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P} \quad (4.61)$$

\vec{P} –vahid həcmdəki dipol momentlərinin cəmidir, \vec{D} –elektrik induksiya vektoru daxil etsək

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad \text{və} \quad \vec{D} = \epsilon_s \vec{E} \quad (4.62)$$

olar. Görürük ki, D ilə E – arasındakı mütənasiblik əmsalı statik dielektrik nüfuzluğudur. Vakuumda, polyarizəlmə olmadıqda $D=E$ və $\epsilon_s=1$ olur. (11)

ifadələrindən

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_s - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (4.63)$$

alar. Bu düstur elektrik sahəsi, dielektrik nüfuzluğu və dielektrikin \vec{P} - polyarizəlməsi arasındakı əlaqəni ifadə edir. Qeyri-polyar molekullarda elektrik sahəsinin təsiri ilə hər bir molekulun $\vec{\mu}$ dipol momenti induksiya olunur və bu moment xarici sahənin intensivliyi ilə düz mütənasib olur:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (4.64)$$

Burada α - polyarizəlmə əmsəlidir. Vahid həcmdə (1sm^3) n -molekul olduğunu nəzərə alsaq, \vec{P} elektrik momenti (polyarizəlmə vektoru)

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} \quad (4.65)$$

olar. Onda (4.63), (4.64), və (4.65) ifadələrindən

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \vec{E} = \frac{\epsilon_s - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (4.66)$$

və

$$\epsilon_s = 1 + 4\pi n \alpha \quad (4.67)$$

alar. Bu ifadədən görünür ki, sıxlıq və polyarizəlməsi böyük olduqca dielektrik nüfuzluğu böyük olur. Bu tənlik məhdud hallarda tətbiq oluna bilər. Xüsusi halda (4.66) tənliyi seyrəldilmiş qazlara

tətbiq oluna bilər. Seyrəldilmiş qazlarda molekullar arasında məsafələr böyükdür və fiksə olunmuş molekul olan yerdə, ətraf molekulların yaratdıqları sahəni nəzərə almamaq olar. Molekullar arasındakı məsafələr kiçildikdə (sıxılmış qazlar və mayələr) molekulların fiksə olunmuş molekul olan yerdə yaratdıqları elektrostatik sahəni nəzərə almamaq olmaz. Belə halda dielektrikə dielektrik nüfuzluğu ϵ_s olan kəsilməz mühit kimi baxmaq olmaz. Xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə ətraf molekulların yaratdığı elektrostatik sahələr dəyişir, çünki onlar polyarizəlenirlər və ətraf mühitə təsir göstərir. Nəticədə dielektrikin hər bir molekulu müəyyən lokal və ya effektiv sahənin təsiri altında olur. Lorens effektiv və ya lokal sahənin qiymətinin hesablanması üçün metod təklif etmişdir:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (4.68)$$

burada \vec{E} -xarici sahədir, \vec{E}_1 - molekul ətrafında götürülmüş sferanın xaricindəki molekulların fiksə olunmuş molekul olan yerdə yaratdığı sahə, \vec{E}_2 - isə həmin sferanın daxilindəki molekulların yaratdığı sahə. Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra hallarda $\vec{E}_2 = 0$ və

$$\vec{E}_1 = \frac{4}{3} \pi \vec{P} \quad (4.69)$$

olur. Onda

$$\vec{E} = \vec{E} + \frac{4}{3} \pi \vec{P} \quad (4.70)$$

olar. Aydındır ki, dipol momenti lokal sahənin təsiri ilə induksiya olunur. Onda (4.64) əvəzinə

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E}_{lok} = \alpha \left(\bar{E} + \frac{4}{3} \pi \bar{P} \right) \quad (4.71)$$

yazmaq olar.

(4.63), (4.64), və (4.71) tənliklərindən məşhur Klauzius–Mosotti tənliyi alınır. Doğrudan da,

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi n} \bar{E} = \alpha \left(\bar{E} + \frac{\varepsilon_s - 1}{3} \bar{E} \right) \quad (4.72)$$

yazaraq

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4}{3} n\pi\alpha \quad (4.73)$$

alarıq. Bu düstur dielektrik nüfuzluğu, molekulun polyarizəlməsi və cismin sıxlığı arasındakı əlaqəni ifadə edir (4.73). tənliyinin hər iki tərəfini μ/ρ -ya bölsək isə Klauzius–Mosotti tənliyini alarıq:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} N_A \pi \alpha \quad (4.74)$$

Burada N_A -Avoqadro ədədi, M -molyar kütlə, ρ -sıxlıqdır (4.74). tənliyinin sağ tərəfindəki $\frac{4}{3} N_A \cdot \pi \alpha$ kəmiyyəti molekulyar polərizəlmə adlanır. Bu tənlikdə dielektrik nüfuzluğunun $\varepsilon \approx n^2$ qiymətini yazsaq

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} N_A \pi \alpha \quad (4.75)$$

Lorents–Lorents tənliyini almış oluruq. Klauzius–Mosotti

tənliyini qeyri-polyar qazlara, kiçik təzyiqlərdə polyar qazlara ($\varepsilon_s=1$) və qeyri-polyar mayelərə (qarşılıqlı təsirləri nəzərə almasaq) tətbiq etmək olar. Bu tənlik yaxın məsafələrdə dipol momentlərinin yaratdığı böyük E_2 -daxili sahələri olan polyar mayelərə tətbiq oluna bilməz. Elektron və ion (atom) sürüşməsi polyarizəlməsi birlikdə deformasiya polyarizəlməsi adlanır. Onda Klauzius–Mosotti tənliyi aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_e + \frac{4}{3} \pi N \alpha_a \quad (4.76)$$

Əvvəlki paraqrafdan istilik oriyentasiya polyarizəlməsinin

$$\alpha_{or} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (4.77)$$

ifadəsini nəzərə alsaq

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_{aT} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (4.78)$$

və

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_e + \alpha_{aT} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (4.79)$$

olar. Bu düstur Debay tərəfindən alınmışdır.

Beləliklə, (4.78) Debay tənliyi dielektrik nüfuzluğunun nəinki molekulların polyarizəlməsindən, eyni zamanda polyar molekullar üçün dipol momentinin qiymətindən də asılılığını müəyyən edir. İstifadə olunan

xarici sahənin tezliyindən asılı olan bu üç polyarizəlmə növlərindən elektron polyarizəlməsi demək olar ki, heç bir ətalətə malik deyil. Elektron buludunun sürüşməsi elə sürətlə baş verir ki, bu sürüşmə tezliyi hətta ultrabənövşəyi dalğaların tezliklərindən belə geri qalmır.

Atom və ya ion sürüşməsi polyarizəlməsi nisbətən çox kiçik sürətlə baş verir və nüvələrin kütlələri böyük olduğundan tezlikləri infraqırmızı dalğalar oblastına düşür. Oriyentasiya polyarizəlməsi daha çox ətalətə malikdir və onun tezlikləri radiodalğalar oblastına uyğun gəlir.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, qeyri-polyar dielektriklər üçün (4.74) Klauzius–Mosotti tənliyi ilə (4.75) Lorents–Lorens tənlikləri bir-birinə ekvivalent olduğu halda polyar dielektriklər üçün

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \mu > \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \mu \quad (4.80)$$

bərabərsizliyi doğrudur.

§ 4.8. Polimerlərin elektrik xassələri

Məlum olduğu kimi, maddələr elektrik keçiriciliklərinin (σ) qiymətlərinə görə naqillərə, yarımkəçiricilərə və dielektriklərə (izolyatorlara) bölünürlər. Bəzi bu cür maddələr üçün elektrikkeçiriciliyin aldığı qiymətlər oblastı aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 4.1

Maddə	Xüsusi elektrikkeçiriciliyi σ
-------	--------------------------------------

	$\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$
1. Naqillər	$10^8 \div 10^6$
2. Yarımkəçiricilər	$10^5 \div 10^{-8}$
3. Dielektriklər (izolyatorlar)	$x = 10^{-8}$ və daha kiçik

Bir çox yarımkəçirici polimerlərin mövcud olmasına baxmayaraq polimerlər əksər hallarda dielektriklər kimi tətbiq olunurlar. Konkret hallarda hansı polimer dielektrikinə seçilməsi onun geniş tezlik və temperatur intervalındakı dielektrik xassələrindən asılıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer dielektriklərinin elektrik xassələrinin öyrənilməsi onların yalnız texniki tətbiqi üçün deyil, polimerlərin quruluşunun müəyyənləşdirilməsi üçün də vacib olan metodlardandır.

Polimerlərin xüsusi həcmi, müqaviməti, elektrik möhkəmliyi (deşilməyə qarşı möhkəmlik), dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkiləri, onların elektrik xassələrini xarakterizə edən əsas parametrlərdir. Xüsusi həcmi elektrikkeçiricilik (xüsusi həcmi müqavimətin tərs qiyməti) sərbəst yüklərin, yəni elektronların və ionların mövcudluğu və onların yürüklüyü ilə əlaqədardır. Polimerlərdə makromolekul ilə kimyəvi rəbitədə olmayan yükdaşıyıcılarını onlarda olan kiçikmolekullu qarışıqlar yaradırlar. Polimerlərin elektrikkeçiriciliyi çox kiçikdir. Bu, onunla əlaqədardır ki, ionların polimer zəncirinin manqalarının yürüklüyündən asılı olan yürüklüyü çox kiçikdir. Ona görə də şüşəvarı polimerlərin xüsusi həcmi elektrikkeçiriciliyi $10^{-11} \div 10^{-17}$ tərtibində olur.

Temperatur artdıqca polimerlərin xüsusi həcmi elektrikkeçiriciliyi eksponensial olaraq artır

$$\sigma = Ae^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$

(4.81)

burada A – temperaturdan zəif asılı olan əmsal, R – universal qaz sabiti, ΔU – aktivləşmə enerjisidir.

Polimerin şüşələşmə temperaturundan yüksək temperaturlarda ($T > T_s$) temperatur artdıqca polimer zəncirinin manqalarının yüüklüyünün artması hesabına ionların yüüklüyü artır və elektrik keçiricilik daha kəskin artır. Ona görə də polimerin şüşəvarı haldan yüksək elastik hala keçməsi xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığı qrafikinə bucaq əmsalının kəskin dəyişməsi ilə müşayiət olunur.

Elektrik sahəsinin gərginliyinin $10^7 \div 10^8$ V/m qiymətləri oblastında sabit temperaturda gərginliyin artması ilə dielektrik polimerdən keçən cərəyan şiddəti artır və potensiallar fərqi müəyyən qiymətində 0 , kəskin artaraq dielektrik deşilməsinə səbəb olur. Deşilmənin baş verdiyi minimal gərginlik ($E_{deş.}$) dielektrikin elektrik möhkəmliyi adlanır.

Təcrübələr göstərir ki, tərkibində polyar qarışıqlar olan polimerlər yüksək elektrik möhkəmliyinə malik olurlar ($\sim 10^9$ V/m). Polyar qrupları olan polimerlərin elektrik möhkəmliyi daha böyük olur.

Polimerlərdə xarici sahənin təsiri ilə ionlaşa bilən adsorbsiya olunmuş hava və buxarları olduqda onların elektrik möhkəmliyi kəskin azalır.

Polimer dielektrikinə dielektrik nüfuzluğu (ϵ') polyarizəlmə prosesi ilə, yəni dielektriki xarici elektrik sahəsinə gətirdikdə vahid həcmdə yaranan elektrik momenti ilə əlaqədardır. Bu elektrik momenti vahid həcmdə olan dipol momentlərinin həndəsi cəminə bərabər olur.

Molekulda müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri bir-birlərinə nəzərən sürüşmüş olduqda onlar dipol əmələ gətirirlər və bu dipol q yükünün onların bu paylanma mərkəzləri arasındakı r məsafəsinə hasilinə bərabər olan dipol momenti ilə xarakterizə olunur (polyar molekul)

$$p = q \cdot r$$

(4.81)

Elektrik sahəsi olmadıqda bu dipollar xaotik düzülürlər və yekun elektrik momenti sıfır bərabər olur. Xarici elektrik sahəsi qoşulduqda dipollar sahə istiqamətinə yönəltməyə çalışırlar və onların potensial enerjisi minimum olur. Bu zaman yekun elektrik momenti sıfırdan fərqli olur və 0 , oriyentasiya elektrik momenti adlanır.

Dipol momentinə malik olmayan molekulu, yəni qeyri-polyar molekulu xarici sahəyə gətirdikdə yüklərin yerdəyişməsi baş verir, onların paylanmasının simmetriyası pozulur və induksiya olunmuş dipol əmələ gəlir. Hər bir dipolun momenti (m) xarici elektrik sahəsi (E) ilə düz mütənəsb olur.

$$m = \alpha E$$

(4.83)

Burada α – polyarizəlmə əmsalıdır. Əgər 1 sm³ həcmdə n – molekul olarsa, vahid həcmdəki tam elektrik momenti

$$Y = n \cdot m = n \cdot \alpha \cdot E$$

(4.84)

olar. Belə moment deformasiya dipol momenti adlanır.

Qeyri-polyar dielektriklərdə əsas polyarizəlmə növü deformasiya polyarizəlməsidir. Bu növ deformasiya molekulların istilik hərəkətinin intensivliyindən asılı deyildir və ən kiçik bərpa olunma zaman müddəti ilə xarakterizə olunur ($10^{-14} \div 10^{-12}$ s).

Deformasiya polarizəlməsi xarici elektrik sahəsinin tezliyindən deyil, sıxlıqdan asılı olduğundan temperaturdan asılı olaraq çox zəif dəyişir. Qeyd edək ki, maddədə yalnız deformasiya polarizəlməsi olduqda dielektrik nüfuzluğu

$$\varepsilon' = n_D^2 \quad (4.85)$$

Maksvell münasibəti ilə hesablanı bilər. Burada n_D görünən işıq oblastında sındırma əmsalıdır.

Deformasiya polarizəlməsi polyar molekullarda da müşahidə olunur, lakin onlarda dipol və ya istiqamətlənmə polarizəlməsi üstünlük təşkil edir. Dipol polarizəlməsinin yaranma sürəti temperaturdan, elektrik sahəsinin tezliyindən və dipolun dönməsinə lazım olan zaman müddətindən asılıdır.

Ümumi polarizəlmə bu iki polarizəlmənin cəminə bərabərdir. Ona görə də polyar polimerin dielektrik nüfuzluğu qeyri-polyar polimerin dielektrik nüfuzluğundan böyük olur.

Polimerlərdə dielektrik itkilər elektrik sahəsinin enerjisinin bir hissəsinin dielektrikdə istilik şəklində dönməyən səpilməsi nəticəsində itirilməsidir. Bu, bəzən enerjinin dissipasiyası da adlanır.

Daxilində dielektrik olan kondensatoru dəyişən cərəyan mənbəyinə qoşsaq dielektrikdə əmələ gələn cərəyan şiddəti vektoru, tətbiq olunan sahənin gərginlik vektorunu φ -bucağı qədər qabaqlayacaq. φ bucağını 90° -yə qədər tamamlayan δ - bucağı sistemdəki dielektrik itkilərini xarakterizə edəcəkdir. Bu δ -bucağı dielektrik itkisi bucağı adlanır, onun tangensi isə ($tg \delta$) dielektrik itkiləri bucağının tangensi adlanır. $tg \delta$ - ifadəsi ilə

yanaşı dielektrik itkilərini xarakterizə etmək üçün dielektrik itkiləri əmsalı ε'' adlanan

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \delta \quad (4.86)$$

kimi kəmiyyətdən də istifadə olunur.

Qeyri-polyar dielektriklər üçün dielektrik itkiləri və ya vahid həcmdə istilik şəklində səpələnən W enerjisi

$$W_{2n} = \frac{\sigma E^2}{8\pi} \quad (4.87)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada σ -dielektrikin sabit elektrik sahəsində elektrikkeçiriciliyi, E - sahənin intensivliyidir. (4.87) düsturundan görünür ki, səpələnən enerji sahənin tezliyindən asılı deyil və σ -nın qiyməti kiçik olduğundan kiçik qiymətlər alır.

Vahid həcmdə polyar dielektriklər üçün səpələnən elektromaqnit enerjisinin qiyməti itki əmsalı ($\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \delta$), intensivliyin kvadratı (E^2) və sahənin tezliyi ilə düz mütənasibdir.

$$W_n = \frac{\omega E^2}{8\pi} \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon_b \cdot tg \delta \quad (4.88)$$

Burada ε_b - vakuumdə dielektrik sabitidir.

Sahənin kiçik tezliklərində dielektrikdə səpələnən enerji nisbətən kiçik olur, lakin sahənin tezliyi artdıqca o da artır. Ona görə də yüksək tezliklərdə $tg \delta$ -nin qiyməti və onun temperatur və tezlikdən asılılığı böyük əhəmiyyət kəsb edir.

§ 4.9. Polimerlərin polyarizəlməsinin relaksasiya təbiəti

Sabit dipolların xarici elektrik sahəsində dönməsi ilə əlaqədar olaraq dipol polyarizəlməsi relaksasiya xarakteri daşıyır, başqa sözlə bu növ polyarizəlmə sahənin tezliyi (və ya elektrik sahəsinin tezliyi ω) və relaksasiya müddətlərinin (τ) nisbətlərindən asılıdır. Kifayət qədər kiçik temperaturlarda, yəni relaksasiya müddəti böyük olduqda istilik polyarizəlməsi sahənin bütün tezliklərində inkişaf etməyə macal tapmır və dielektrik özünü qeyri-polyar dielektrik kimi aparır. Bu zaman yalnız deformasiya polyarizəlməsi baş verir. Eyni proses çox böyük tezliklərdə də müşahidə olunur. Ona görə də çox böyük tezliklərdə dielektrik nüfuzluğu ε_∞ minimal qiymətə malik olur.

Əksinə, çox böyük temperaturlarda və çox kiçik tezliklərdə istilik polyarizəlməsi tam inkişaf edir və $\omega = 0$ olduqda dielektrik nüfuzluğu özünün maksimal statistik qiymətini alır.

Riyazi hesablamaları asanlaşdırmaq üçün ümumiləşmiş dielektrik nüfuzluğu adlanan və ε' ilə ε'' -in kompleks funksiyası olan

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (4.89)$$

kəmiyyəti daxil edilir. Burada $i = \sqrt{-1}$.

Elektrik sahəsində dipol momentinin yönəlməsi prosesinin eksponensial xarakterli olduğunu qəbul etsək, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi (ε') və xəyali (ε'') hissələri aşağıdakı düsturlarla ifadə olunur:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$(4.90)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau \quad (4.91)$$

(4.90) və (4.91) düsturlarından görünür ki, $\omega = 0$ olduqda $\varepsilon' = \varepsilon_0$, $\omega = \infty$ olduqda isə $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ olur.

Temperaturun və tezliyin aralıq qiymətlərində ε' və ε'' kəmiyyətləri temperaturdan və tezlikdən asılı olur (şəkil 4.7). ε'' -kəmiyyətinin $\operatorname{tg} \omega$ -dan asılılığı maksimumdan keçir. Maksimumun vəziyyəti $d\varepsilon''/d\omega = 0$ şərtindən tapılır və $\omega_{\max} = 1/\tau$ qiymətinə uyğun gəlir.

$\varepsilon' = f[\operatorname{tg}(\omega)]$ qrafikində tezliyin $\omega = \omega_{\max}$ qiymətində əyilmə müşahidə olunur.

Dipol polyarizəlməsinin relaksasiya müddəti (τ) temperaturdan asılı olduğundan (4.90) və (4.91) ifadələrində ε' və ε'' kəmiyyətləri qeyri-əşkar şəkildə temperaturdan asılı olurlar (şəkil 4.7).

Hər iki halda ε'' əyrisinin maksimumu $\omega_{\max} \cdot \tau = 1$ şərtinə uyğun gəlir. (4.90) və (4.91) ifadələrində $\omega_{\max} \cdot \tau = 1$ şərtini yazsaq, ε' , $\varepsilon'' = f[\operatorname{tg}(\omega)]$ asılılığında maksimumun ətrafında ε'_{\max} və ε''_{\max} üçün

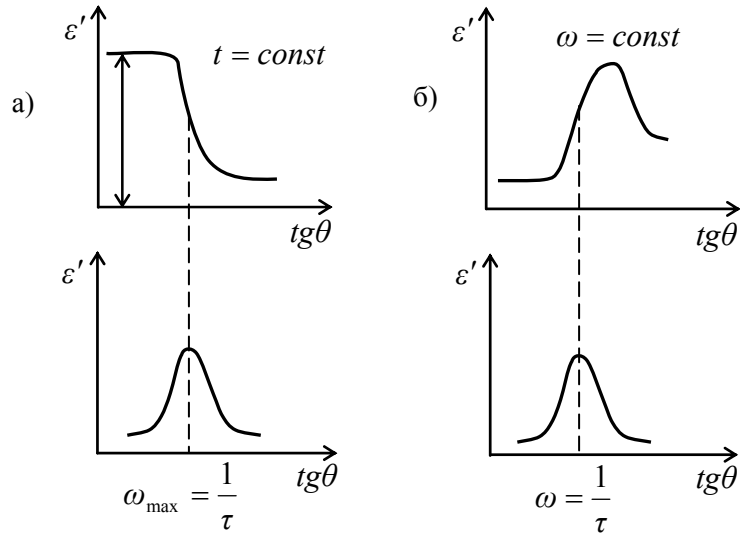
$$\varepsilon'_{\max} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} \quad (4.92)$$

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \quad (4.93)$$

alırıq.

Polimerlərin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri polimer zəncirinin çoxlu sayda monomerlərdən ibarət hissələrinin,

yəni seqmentlərinin sərbəst hərəkət etməsidir.



Şəkil 4.7.

Seqmentlərdən başqa polimerin daha kiçik kinetik hissələrinin də hərəkətləri baş verir. Bu hissələrə misal olaraq baş polimer zəncirindəki yan zəncirləri, ayrı-ayrı atomlar qrupunu, polyar əvəzediciləri göstərmək olar. Bu cür kiçik qrupların momentlərinin istiqamətlənməsinin relaksasiya müddətləri baş zəncirin seqmentlərinin relaksasiya müddətlərindən kiçik olduğundan onlar hətta aşağı temperaturlarda belə öz yürüklüklərini saxlayırlar.

Əgər polyar qrupları olan polimeri xarici elektrik sahəsinə gətirsək, sahənin tezliyi ilə relaksasiya müddətlərinin müəyyən nisbətlərində seqmentlərin və polimerin daha kiçik hissələrinin istiqamətlənməsi müşahidə olunur ki, bu da öz növbəsində müəyyən dielektrik itkilərinin yaranmasına səbəb olur. Bütün polimerlər üçün iki növ dielektrik itkisi müəyyən olun-

muşdur. Bunlardan biri makromolekulun seqmental hərəkət etməsi şərti daxilində ($T > T_u$, yüksək elastiklik halı) polyar manqaların dönmələri ilə əlaqədar olan dipol-seqmental itkisi, digəri isə polyar qrupların özlərinin istiqamətlənməsi ilə əlaqədar olan dipol-qrupları itkisidir. Bu ikinci növ itki $T < T_u$ olduqda, yəni şüşəvarı halda da özünü bürüzə verir.

§ 4.10. Polimer dielektriklərin polyarizəlməsinin relaksasiya müddəti və aktivləşmə enerjisi

Dielektrik itkilərinin temperaturdan və tezlikdən asılılığının tədqiqi, polimerin yüksək elastik və şüşəvarı hallarında oriyentasiya momentinin (istiqamətlənən dipol momentinin) relaksasiya müddətini hesablamağa imkan verir. Sabit temperaturda $tg \delta$ -nın maksimumuna uyğun olan tezlik üçün

$$\omega_{\max} \cdot \tau = 2\pi\nu_{\max} \cdot \tau = 1 \quad (4.94)$$

münasibətindən istifadə edərək o qədər də böyük polyarlığa malik olmayan, yəni $\sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_\infty} \approx 1$ şərti ödəyən polimerlər üçün $tg \delta = f(\omega)$ asılılığından hər bir kinetik quruluşa uyğun relaksasiya müddətini (τ) tapmaq olar.

Dipol polyarizəlmənin ən kiçik relaksasiya müddətləri kiçik molekululu mayelərdə və polimerlərin duru məhlullarında müşahidə olunur.

Hər bir polimer müxtəlif yürüklüklü hissələrə uyğun relaksasiya müddətləri spektrinə malik olduğundan

(4.94) ifadəsindən tapılan relaksasiya müddətlərinin qiymətləri daha ehtimallıdır.

ε' və ε'' -in (4.89) və (4.90) düsturlarındakı qiymətlərini çevrə tənliyinə uyğun yazsaq

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (4.95)$$

alarıq. $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ asılılığını (4.95) tənliyinə görə qursaq radiusu

$$R = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} = \varepsilon''_{\max} \quad (4.96)$$

olan yarımçevrə - dairəvi diaqram alınan çevrənin mərkəzi absis oxu üzərində yerləşir və $\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}$

koordinatına malik olur. Çevrənin hər bir nöqtəsi üçün $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}$ kəmiyyəti sabit olub, $\omega\tau$ -ya bərabərdir. Bunu

(4.91)-ni (4.90) ifadəsinə bölməklə asanlıqla göstərmək olar. Digər tərəfdən, 4.8-ci şəkildən göründüyü kimi

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = \frac{V}{U} \quad (4.97)$$

yazmaq olar.

Beləliklə, bu nisbəti tapmaqla və ε' və ε'' -nin tapıldığı tezliyi bilməklə

$$\omega\tau = \frac{V}{U} \quad (4.98)$$

ifadəsindən τ -nu hesablamaq olar.

Relaksasiya müddətinin temperaturdan və tezlikdən asılılığını öyrənməklə

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U_{dip}}{RT}} \quad (4.99)$$

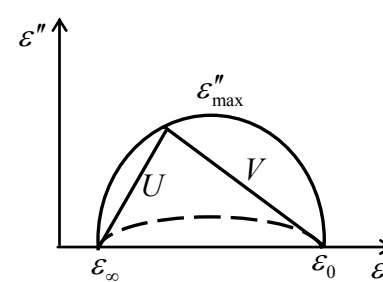
tənliyiindən dipol polyarizəlməsi prosesinin aktivləşmə enerjisini hesablamaq olar. (4.99) ifadəsini loqarifmalasaq

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U_{dip}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.100)$$

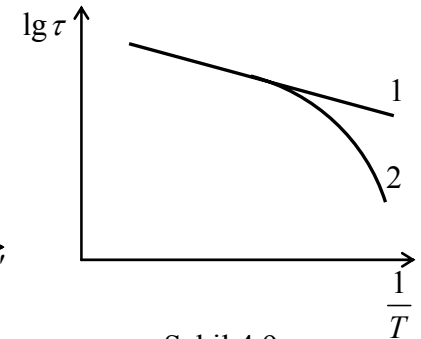
alarıq. Buradan

$$\lg v_{\max} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U_{dip}}{2,303} \cdot \frac{1}{RT} \quad (4.101)$$

olar. ΔU_{dip} kəmiyyətini hesablamaq üçün bir neçə temperaturda ən çox ehtimallı relaksasiya müddəti tapılır və $\lg \tau$ və ya $\lg v_{\max}$ kəmiyyətinin temperaturun tərs qiymətindən asılılıq qrafiki qurulur. (4.100) və (4.101) ifadələrinə görə bu qrafiklər düz xətt olmalıdır. Doğrudan da, kiçik temperatur diapazonunda



Şəkil 4.8.



Şəkil 4.9.

belə düzxətli asılılıq müşahidə olunur (şəkil 4.9).

Bu düz xətlərin bucaq əmsallarından $\Delta U_{dip.}$ hesablanır. Düz xəttin ekstrapolyasiyası $\lg \tau_0$ - a bərabər parçanı verir. τ_0 -ın bu cür alınmış qiymətləri müəyyən dipollar qrupunun itkiləri üçün $10^{-12} - 10^{-13} san$ tərtibində olur ki, bu da atomların istilik rəqsləri üçün xarakterik zaman tərtibindədir. Bu zaman $\Delta U_{dip.} = 42 \div 50 kC/mol$ olur. Dipol-seqment altsistem itgiləri üçün adətən $\tau_0 = 10^{-30} \div 10^{-50} san$ tərtibində alınır ki, bu da heç bir fiziki məna kəsb etmir. Ona görə də bu düz xətlərin meyllərinə görə hesablanmış və 200-dən 600 kC/mol qiymətlərini alan aktivləşmə enerjisi zahiri aktivləşmə enerjisi adlanır. Əslində yüksək temperaturlarda bu iki müxtəlif proseslər, yəni dipol-seqment və dipol-qrup itkiləri əvəzinə polyarizəlmənin yeganə relaksasiyası prosesi müşahidə olunur. Bu zaman 1 və 2 əyriyə (şəkil 4.9) bir əyriyə çevrilirlər və ekstrapolyasiya zamanı $\tau_0 = 10^{-12} san$ qiyməti alınır. Beləliklə, geniş temperatur intervalında $\Delta U_{dip.}$ temperaturdan asılı olur və temperatur artdıqda azalır.

§4.11. Dielektrik itgilərinə təsir edən amillər

$tg \delta$ dipol itkiləri və ən böyük ehtimallı relaksasiya müddətləri polimer zəncirlərinin monomerinin kimyəvi quruluşundan asılıdır. Monomerlərin kimyəvi quruluşu molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərə və onların hesabına manqaların yürüklüyünə və relaksasiya müddətinə öz təsirini göstərir. Molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlər böyük olduqda manqaların

yürüklüyü kiçik olur və relaksasiya müddəti və $tg \delta$ -nın maksimumunun müşahidə olunduğu temperatur böyük olur. Polimer zəncirində olan polyar qrupların sayı, əvəzedicilərin ölçüləri, yan radikalın izomerliyi, həndəsi fəza faktorları dielektrik itgilərinə və relaksasiya müddətlərinə güclü təsir göstərilir.

Yan zəncirlərə böyük ölçülü zəncirlərin daxil edilməsi, yan zəncirlərin şaxələnmə dərəcəsi həmişə molekulyar yürüklüyü kəskin azaldır. Eyni əvəzedicilər olduqda onların polyarlığı böyük əhəmiyyət kəsb edir. Qeyri-polyar qrupu polyar qrupla əvəz etdikdə qarşılıqlı təsirlər artır, manqaların yürüklüyü azalır və nəticədə relaksasiya müddətləri artır.

Statistik sopolimerlərin xassələri monomer maqnalarının quruluşundan və onların kəmiyyət nisbətindən asılıdır. Bu faktorlar onların dielektrik xassələrinə güclü təsir göstərir.

Makromolekulda sindiotaktik və izotaktik quruluşa malik olan hissələr, onların ölçüləri və kəmiyyət münasibətləri, seqmentlərin və ayrı-ayrı qrupların yürüklüyünə və uyğun olaraq polimerin dielektrik xarakteristikalarına kəskin təsir göstərir.

Yuxarıda göstərilən və amorf polimerlərə aid olan qanunauyğunluqlar kristallik polimerlər üçün də doğrudur. Kristallik polimerlərdə dipolların kristallik oblastlarda istiqamətlənmələrinin çətinləşməsi hesabına mənzərə bir qədər mürəkkəb olur. Bu zaman polimerin kristallaşma dərəcəsi ilə yanaşı defektlərin ölçüləri və kristallaşmanın növü böyük əhəmiyyət kəsb edir. Kristallaşma dərəcəsi artdıqda elektrik keçiriciliyi azalır; deşmə gərginliyi artır. Polimerin kristallaşma dərəcəsi böyük olduqda makromolekulun amorf hissələrində seqmentlərin hərəkəti hesabına dipol-seqmental itkilər olmaya da bilər.

Kristallik quruluşların daxilində zəncirlərin hərəkəti hesabına dielektrik itkilərinin relaksasiya oblastları yarana bilər. Qeyd edək ki, hər bir kristallik modifikasiya özünün $tg\delta_{\max}$, ε''_{\max} və τ relaksasiya müddətinə malik olur.

Polimerlərdə dipol–qrup və dipol–seqmental itkiləri makromolekulyar zəncirin kinetik vahidlərinin yürüklüyü ilə əlaqədardır. Ona görə də molekulyar yürüklüyə təsir edən amillər polimerlərdə dielektrik itkilərinin qiymətinə təsir göstərirlər. Bunlardan polimer zəncirlərinin istiqamətlənməsini, zəncirlərin elə bil ki, tikilməsini, təzyiqli, kiçikmolekullu qarışıqları və s. kimi amilləri göstərmək olar.

Makromolekulların qablaşmasının sıxılmasından və ya boşalmasından asılı olaraq polimerlərin dartılması dipol–seqmental itkilərin artmasına və ya azalmasına gətirə bilər.

Makromolekulların eninə tikilməsi seqmentlərin yürüklüyünü həmişə azaldır, dipol–seqmental itkilərin relaksasiya müddətini isə artırır. Dipol–seqmental itkiləri üçün $tg\delta_{\max} - T$ asılılığı eninə tikməni təmin edən rabitələr və onlar arasındakı məsafə ilə müəyyən olur.

Molekullararası qarşılıqlı təsirlərin mühüm rol oynadığı proseslərdə relaksasiya müddətlərinə güclü təsir göstərən parametrlərdən biri təzyiqdır. Təzyiqin artması dipol–seqmental itkilərin relaksasiya müddətlərini əsaslı surətdə dipol–qrup itkilərinin relaksasiya müddətlərini isə zəif dəyişdirir.

§4.12. Dipol momentləri və dielektrik polyarizəlməsi

Məlum olduğu kimi, bir mol polyar qaz üçün polyarizəlmə (P), dielektrik nüfuzluğu (ε), sahənin tezliyi (ω) və relaksasiya müddəti (τ) arasındakı əlaqə

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \pi N_A \left[\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT(1 + i\omega\tau)} \right] \quad (4.102)$$

münasibəti ilə ifadə olunur.

Burada M – molyar kütlə, ρ – sıxlıq, N_A – Avogadro ədədi, μ_0 – sabit dipol momentidir.

(4.102) düsturundan görünür ki, sahənin tezliyindən və relaksasiya müddətindən yalnız oriyentasiya polyarizəlməsi asılıdır. $\omega\tau \gg 1$ olan halda (4.102) ifadəsində ikinci hədd sonsuz kiçik olur. Bu halda ümumi polyarizəlmə

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha \quad (4.103)$$

deformasiya polyarizəlməsinə bərabər olur və

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty = n^2$$

olur. Burada n – mütləq sındırma əmsəlidir. $\omega\tau \ll 1$ halında ümumi polyarizəlmə

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (4.104)$$

düsturu ilə ifadə olunur.

Maddələrin dielektrik polyarizəlməsinin tədqiqi (4.104) düsturuna əsasən dielektrik nüfuzluğu ilə bağlı olan μ_0 dipol momentini təyin etməyə imkan verir. Dipol momentinin qiymətini bilmək izomerliyin mövcudluğu, mürəkkəb üzvi birləşmələrdə radikalların düzülüşü, başqa sözlə molekulun stereokimyəvi quruluşu haqqında mülahizələr yürütməyə imkan verir. Dipol momentlərini, adətən maddənin qaz halında və ya polyar maddələrin qeyri-polyar həlledicilərdəki məhlullarında təyin edirlər.

Belə hallarda polyar molekulların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirlərini aradan qaldırmaq olur. Məhlul üçün (4.104) ifadəsini

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d} (M_1 x_1 + M_2 x_2) = \frac{4}{3} \pi N_A \left(x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2 + x_2 \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (4.105)$$

şəklində yazmaq olar. Burada M_1 və M_2 - komponentlərin 1 molunun kütlələri, x_1 və x_2 - onların molyar payları, α - polyarizəlmə əmsalidir. (4.105) ifadəsini daha ümumi halda

$$P_{1,2} = x_1 p_1 + x_2 p_2 \quad (4.106)$$

kimi də yazmaq olar. Burada $P_{1,2}$, p_1 və p_2 , uyğun olaraq, məhlulun, həlledicinin və həll olan maddənin polyarizəlmələridir. Təcrübədə adətən (dielektrik nüfuzluğunu ölçərək) konsentrasiyadan asılı olaraq məhlulun polyarizəlməsi təyin olunur və bu asılılığı konsentrasiyanın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya edərək məhlulun sonsuz kiçik konsentrasiyalarında polyar maddənin polyarizəlməsi $P_{2\infty}$ tapılır. Bu halda dipol momentini

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{P_{2\infty} - P_1}{4\pi N_A}} 9kT \quad (4.107)$$

düsturu ilə hesablanır. Yuxarıda göstərilən düsturlar polyar qazlar və polyar maddələrin qeyri-polyar həlledicilərdəki məhlulları üçün doğrudur.

Polyar mayelər və ümumiyyətlə molekulyar qarşılıqlı təsirlər olan mayelər üçün isə

$$(\varepsilon - n^2) = \frac{4\pi N_A}{V} \cdot \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_{eff}^2}{kT} \quad (4.108)$$

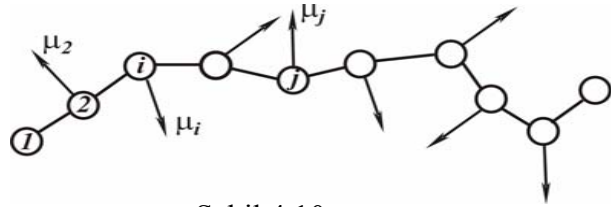
düsturundan istifadə olunur. Burada ε - mühitin dielektrik nüfuzluğu, n - sındırma əmsalı, V - molyar həcm, N_A - Avogadro ədədi, μ_{eff} - effektiv dipol momentidir. Effektiv dipol momentinin μ_0 -dan fərqi ondan ibarətdir ki, qarşılıqlı təsir nəticəsində sistemin dipol momenti izolə edilmiş molekulun dipol momentinə bərabər olmur. Ümumi halda, μ_{eff} və μ_0 bir-biri ilə

$$\mu_{eff}^2 = \mu_0^2 \cdot g \quad (4.109)$$

ifadəsi ilə əlaqədardır. Burada g - parametri qonşu molekulların sayından (Z) və onların qarşılıqlı təsir enerjisindən asılıdır və qarşılıqlı təsirin olması nəticəsində qonşu molekulların fırlanmalarının tormozlanması xarakterizə edir.

Polimerin makromolekulunun dipol momentini monomer qonşusunun stereokimyəvi quruluşu ilə yanaşı zəncirin konformasiyasından da asılıdır. Şəkil 4.10-da polimer molekulunda dipolların istiqamətlənməsi (oriyentasiyası)

sxematik olaraq göstərilmişdir.



Şəkil 4.10.

Polimer zəncirinin hər bir konformasiyası zəncir boyu paylanmış polyar qrupların dipol momentlərinin həndəsi cəminə bərabər olan dipol momenti ilə xarakterizə olunur. Ona görə də bütün makromolekulun dipol momentinin qiyməti ilk növbədə zəncirin konformasiya xassələri ilə müəyyən olunur. Polimer zənciri yüksək sərtlik dərəcəsinə malik olduqda makromolekul xarici elektrik sahəsində bütövlükdə dönəcəkdir (istiqamətlənəcəkdir). Belə makromolekulun yekun dipol momenti

$$\bar{M}^2 = N^2 \mu_0^2 \quad (4.110)$$

düsturu ilə ifadə olunacaqdır. Burada \bar{M} – makromolekulun bütövlükdə dipol momenti, μ_0 – monomer qrupunun dipol momenti, N – zəncirin monomerlərin sayıdır. Molekulyar kütləsi $10^5 \div 10^6$ olan belə sərt polimerin dipol momenti kiçik molekullu maddələrin dipol momentlərindən çox böyük olur.

Mütəhərrik polimerlərin dipol momentləri nisbətən kiçik qiymətlər alır. Bunun səbəbi belə polimerlər zəncirinin ayrı-ayrı qruplarının xarici elektrik sahəsində yönəlmələridir. Mütəhərrik yumaqlar üçün

$$\bar{M}^2 = N \cdot \mu_0^2 \quad (4.111)$$

olur. Real polimer zəncirlərinin polyar monomer qruplarının istiqamətlənməsi daxili tormozlanma ilə müəyyən olunur və bütün makromolekulun dipol momenti

$$\bar{M}^2 = N \mu_{eff}^2 = N \mu_0^2 \cdot g \quad (4.112)$$

düsturu ilə tapılır.

Beləliklə, izolə edilmiş molekulu μ_0 dipol momentinə malik olan kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqli olaraq, polimer zəncirində bir qrupa düşən dipol momenti yalnız qrupun quruluşdan deyil, eyni zamanda molekul daxili qarşılıqlı təsirlərdən asılı olan effektiv kəmiyyətlə xarakterizə olunur.

Qonşu molekulları arasında qarşılıqlı təsir olmayan duru polimer məhlullarının tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu halda dipol momentini tapmaq üçün (4.109) ifadəsinin sonsuz durulaşmış məhlul üçün yazılmış formasından istifadə olunur.

V Fəsil

Polimerlərin istilik xassələri

§5.1. Bərk cisimlərin istilik tutumu

Əksər polimerlər bərk aqreqat halında olduqlarından əvvəlcə bərk cisimlərin istilik xassələrini nəzərdən keçirək. Bərk cisimlərin ən vacib istilik xassələrindən biri olan istilik tutumu onun temperaturunu 1°C dəyişmək üçün lazım olan istilik miqdarına deyilir. Temperaturdan kəskin asılı olan 1 mol maddənin sabit həcmdə istilik tutumu, yəni molyar istilik tutumu C_v^m

$$C_v^m = \left(\frac{\partial u_m}{\partial T} \right)_v \quad (5.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada u_m – maddənin 1 molunun daxili enerjisi, T – temperaturdur.

Məlumdur ki, bərk cismin öz tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs edən atomlarına klassik yaxınlaşmada harmonik ossilyatorlar kimi baxmaq olar. Bu o deməkdir ki, rəqs edən atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri Huk qanununa

$$F = -fx \quad (5.2)$$

tabedirlər. Burada x – atomun tarazlıq halından uzaqlaşdığı məsafə, f – elastiklik əmsəlidir.

(5.2) düsturundakı mənfi işarəsi qüvvənin tarazlıq halı istiqamətinə yönəldiyini göstərir.

Eyni zamanda məlumdur ki, sadə birölçülü ossilyatorun orta enerjisi (\bar{E}), onun kinetik və potensial enerjilərinin bir-birinə bərabər olduğunu və enerjinin

sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması teoreminə əsasən, hər bir sərbəstlik dərəcəsinə düşən enerji $\frac{1}{2} kT$ olduğundakı

$$\bar{E} = kT \quad (5.3)$$

qiymətinə bərabərdir. Burada k – Bolsman sabitidir. Bolsman sabiti $k = R/N_A$ kimi təyin olunur ($R = 8,31 \text{ C/mol}$ dərəcə–universal qaz sabiti, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ maddənin bir molunda olan atomların sayı olan Avogadro ədədidir). Onda bərk cismin bir moluna $3N_A$ sadə birölçülü ossilyatorlar sistemi kimi baxsaq, bu sistemin daxili enerjisi

$$E_m = 3N_A kT = 3kT \quad (5.4)$$

olar. (5.1) ifadəsində (5.4)–ü nəzərə alsaq, bərk cismin molyar istilik tutumu üçün

$$C_v^m = 3R = 0,025 kC / \text{mol} \cdot k \quad (5.5)$$

alırıq. (5.5) ifadəsi məşhur Dülonq–Pti qanunudur.

Otaq temperaturunda və daha yüksək temperaturlarda aparılan təcrübələr göstərdi ki, əksər bərk cisimlərin istilik tutumu temperaturdakı asılı olmayıb Dülonq–Pti qanununa tabedir.

Lakin sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, aşağı temperaturlarda ($T < 300^\circ \text{K}$) istilik tutumu temperaturdan asılıdır və kifayət qədər kiçik temperaturlarda ($T \rightarrow 0$) bərk cisimlərin istilik tutumu $C_v \sim T^3$ qanunu ilə dəyişir (kubik qanun).

Bərk cisimlərin istilik tutumunun temperatur azaldıqda belə kəskin azalmasını Eynşteyn çox sadə bir

modelə əsaslanaraq izah etməyə cəhd göstərdi. Aşağı temperaturlarda bərk cisimlərin istilik xassələrini izah etmək üçün o hesab etmişdir ki, N rəqsdən atomdan ibarət kristallıq qəfəsə $3N$ bir-birindən asılı olmayan və eyni D tezliyinə malik olan harmonik ossilyatorlar sistemi kimi baxmaq olar. Eynşteynin baxdığı kvant ossilyatorlarda istənilən amplituda və uyğun olaraq istənilən enerjiyə malik ola bilən klassik ossilyatorlardan fərqli olaraq yalnız müəyyən diskret enerjilərə malik olan hallarda olurlar. Bu enerjinin qiymətləri

$$\varepsilon_0 = nh\nu = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.6)$$

Plank düsturu ilə təyin olunur. Burada $\omega = 2\pi\nu$, $\hbar = h/2\pi$.

Beləliklə, kvant harmonik ossilyatorun enerjisi kvantlanmış olur və kvant nəzəriyyəsinə uyğun olaraq bu ossilyatorun orta enerji

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}} \quad (5.7)$$

qiymətini alır. (5.7)-də bəzi çevrilmələr aparmaq

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \quad (5.8)$$

alırıq. Klassik ossilyatorun orta enerjisinin (5.3) ifadəsi ilə kvant ossilyatorunun (5.8) ifadəsinin müqayisəsindən görünür ki, onlar bir-birindən kəskin fərqlənirlər. Qeyd edək ki, (5.8) ifadəsi daha geniş

xarakter daşıyır və xüsusi halda yüksək temperaturlar üçün (5.3) ifadəsinə çevrilir. Doğrudan da, $kT \gg \hbar\omega$ olduqda,

$$e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 = 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots - 1 = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad (5.9)$$

olur və (5.9)-u (5.8)-də nəzərə alsaq, (5.3) ifadəsini alırıq.

(5.1) və (5.8) ifadələrindən istifadə etməklə N eyni kvant ossilyatorlarından ibarət olan sistemin istilik tutumu üçün Eynşteyn

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial(N\bar{E})}{\partial T} = N \cdot k \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (5.10)$$

ifadəsini almışdır.

Eynşteyn

$$\hbar\omega = k\theta_E \quad (5.11)$$

ifadəsi ilə təyin olunan xarakteristik temperatur anlayışı daxil etmişdir və bunu (5.10)-da nəzərə almaqla istilik tutumu üçün

$$c = N \cdot k \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} = Nkf \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \quad (5.12)$$

ifadəsini almışdır. Burada

$$f\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (5.13)$$

Eynşteyn funksiyasıdır. Qeyd edək ki, əksər bərk cisimlər üçün θ_E 100–300 K intervalında dəyişir və ona uyğun xarakteristik tezlik

$$\nu_E = \frac{\omega_E}{2\pi} = \frac{k\theta_E}{\pi} \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \quad (5.14)$$

təqribən ayrı-ayrı atomların rəqs tezlikləri ilə üst-üstə düşür. (5.12) ifadəsi bir sıra bəri cisimlərin istilik tutumlarının temperatur asılılıqlarını kifayət qədər yaxşı əks etdirir.

Aşağı temperaturlarda $T \rightarrow 0$ olduqda, yəni $kT \ll \hbar\omega$ və $T \ll \theta_E$ olduqda, (5.12)-dən

$$c \approx Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (5.15)$$

alınır. (5.15)-dən görünür ki, aşağı temperaturlarda istilik tutumu temperaturdan əsasən eksponensial olaraq azalır. Lakin çoxlu sayda təcrübələrdən müəyyən olunmuşdur ki, əksər bərk cisimlərin kristallik qəfəsinin istilik tutumu $T \rightarrow 0$ olduqda, T^3 ilə mütənasib olur.

Aşağı temperaturda istilik tutumunun temperaturdan asılılığını (5.13) izah etmək üçün Debay hesab etmişdir ki, atomlara Eynşteynin qəbul etdiyi kimi baxmaq olmaz. Debay bərk cismin atomları arasında güclü qarşılıqlı təsirlərin olduğunu nəzərə alaraq bərk cismə bütövlükdə birgə rəqs edən səlt elastiki mühit kimi bax-

mış və belə sistemdə mümkün ola biləcək rəqslərin tezlikləri üçün ifadə almışdır. Debayın təsəvvürlərinin əsasında atomlar ossilyatorların tezlik spektrinə malik olması və spektrin yuxarıdan məhdudlanması durur. Debay bərk cismin akustik spektrinə birinsli elastiki mühitin spektri kimi baxaraq və qəfəsin N atomunun rəqsləri nəticəsində əmələ gələn qeyri-əsili elastiki dalğaların sayını $3N$ qəbul edərək bərk cismin qəfəs istilik enerjisi üçün

$$u = \frac{3k^4 T^4}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (5.16)$$

ifadəsini almışdır. Burada \bar{c} – elastiki dalğaların orta sürəti, $x_m = \pi\omega_m/kT$, ω_m – qəfəsin rəqslərinin maksimal tezliyidir. Qəfəsin mümkün olan rəqslərinin sayının $3N$ olduğunu qəbul etsək,

$$\omega_m = \bar{c} \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{\nu}} \quad (5.17)$$

olar. N – ν həcmində olan atomların sayıdır.

İzotrop bərk cisimdə elastiki dalğaların orta sürəti

$$\bar{c} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{c_{en}^3} + \frac{1}{c_{uz}^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.18)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada c_{en} və c_{uz} eninə və uzununa elastiki dalğaların sürətləridir.

$$\text{Debay } \hbar\omega_m/k = \theta_D \quad (5.19)$$

kimi təyin olunan xarakteristik temperatur daxil edərək onun qiymətini (5.17) və (5.19)-a görə hesablamışdır.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi\nu} \right)^{1/3} \quad (5.20)$$

Daxili enerjinin ifadəsini temperatura görə diferensialla- yaraq sabit həcmdə istilik tutumu üçün

$$c_v = 3N_1 \cdot k \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (5.21)$$

Debey ifadəsini almışdır. Burada $N_1 = N/V$ vahid həcmdəki atomların sayıdır. (5.21) ifadəsi

$$c_v = 3N_1 \cdot k \cdot f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (5.22)$$

kimi də yazıla bilər. Burada $f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ Debey funksiyası

$$f_D^{(3)} \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 e^{\frac{\theta_D}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1 \right)^2} d \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (5.23)$$

ifadəsinə bərabərdir.

Debey funksiyası dəqiq hesablanma bilmədiyindən, onu hesablamaq üçün müxtəlif təqribi metodlardan istifadə olunur. Qeyd etmək maraqlıdır ki, yüksək temperaturlarda $T \ll \theta_D$ yəni, $x_m \ll 1$ olduqda, (5.22)-

dən

$$c_v = 3R \quad (5.24)$$

Dyudoni-Pti qanunu, kiçik temperaturlarda ($T \ll \theta_D$) isə

$$c_v = \frac{12\pi^4 N \cdot k}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (5.25)$$

Debey qanunu alınır.

Debey qanunu bir çox bərk cisimlər üçün kifayət qədər yaxşı ödənilir. Lakin bu qanunun tətbiq olunma sərhədi müxtəlif maddələr üçün üst-üstə düşür. Bəzi bərk cisimlər üçün bu qanunun tətbiq olunma sərhədi hətta $T \leq \theta_D/100$ qiymətlərinə uyğun gəlir.

Polimerlər üçün Debeyin kublar qanunu 0K temperaturunun yaxınlığında çox kiçik temperatur intervalında ödənilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Debey nəzəriyyəsinin bir sıra çatışmazlıqları vardır. Bunlardan elastiki dalğaların dispersiyasının (sürətlərinin tezlikdən asılılığa) nəzərə alınmamasını və bununla əlaqədar qəfəsdə həyəcanlandırılan (yaranan) bütün dalğalar üçün sərhəd maksimum tezliyin (ω_m) eyni götürülməsini göstərmək olar. Bundan əlavə Debey nəzəriyyəsində bərk cisim təşkil edən atomlar və molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərin həqiqi xarakteri nəzərə alınmır.

Debey nəzəriyyəsində bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan N qəfəs elementlərinin ağırlıq mərhələlərinin mürəkkəb hərəkətinə (qəfəsin rəqsinə) $3N$ asılı olmayan birözlü harmonik ossilyatorların hərəkəti kimi baxılır. Bu ossilyatorların koordinatları normal koordinatlar,

rəqsləri isə normal rəqslər adlanırlar. Bərk cismin daxili enerjisi və istilik tutumu ayrı-ayrı normal rəqslərin additiv paylarından ibarət olur.

Normal rəqslərin sadə qəfəs üçün nəzəri hesablanmış tezlik spektri üç növ elastiki dalğaya (iki eninə və bir uzununa polyarizə olunmuş) uyğun gəlir.

Bərk cismlərin atomlar quruluşunu daha yüksək dərəcədə nəzərə alan və bərk cismi bir-biriləri ilə yay vasitəsilə birləşən nöqtəvi kütlə mərkəzlərindən ibarət qəfəs kimi qəbul edən Born və Karman nəzəriyyəsi elastiki dalğaların dispersi-yasının olmadığı haqqında Debayın təsəvvürlərini rədd etdi və göstərdi ki, sərhəd tezliyinin qiyməti (ω_m) hər bir elastiki dalğa və istiqamət üçün müxtəlif olmalıdır. Lakin bu nəzəriyyə ilə istilik tutumunun ifadəsini almaq üçün bilinməli çox vacib olan tezlik spektrinin hesablanması çox böyük çətinliklərə rastlaşdı. Ona görə aşağı temperaturlarda bərk cisimlərin istilik xassələrini öyrənmək üçün əksər hallarda Debay nəzəriyyəsindən istifadə edirlər.

Debay nəzəriyyəsində qəbul edilir ki, hər bir normal rəqsin enerjisi (ε_i) kvantlanmış olur:

$$\varepsilon_i = n_i \hbar \omega_i \quad (5.26)$$

burada n_i – tam ədədlərdir.

Beləliklə, Debay nəzəriyyəsində hər bir normal rəqs (elastiki dalğa) müəyyən diskret enerji ilə xarakterizə olunan kvazi hissəcik kimi baxıla bilər. Kvant nəzəriyyəsinə görə bu hissəciklər elastiki rəqslərin sahəsinin enerji kvantı olaraq *fononlar* adlanırlar.

İstilik tutumunun Kvant nəzəriyyəsində qəfəsin rəqsi fonon qazı kimi qəbul olunur və hesablamalar Debay düsturunu gətirib çıxarır. Aşağıda görəcəyik ki,

polimerlərdə bir çox hadisələr fonon xarakteri daşıyır.

§5.2. Polimerlərin istilik tutumu

Polimerlərin istilik tutumunun təcrübi tədqiqatları göstərdi ki, 5–10°B temperaturdan yuxarı temperaturlarda istilik $C_v - T$ asılılığı Debayın (5.25) ifadəsi ilə təsvir oluna bilmir. Bu onunla əlaqədardır ki, Debay nəzəriyyəsində polimer zəncirlərində atomlararası qarşılıqlı təsirlərin anizotropiyası nəzərə alınmır.

V.V.Tarasov ilk dəfə üçölçülü izotrop elastiki səlt mühit (üçölçülü kontinium) üçün doğru olan Debay nəzəriyyəsinin müddəalarını ikiölçülü və birölçülü kontiniumlar üçün tətbiq edərək üçölçülü qəfəsin məxsusi rəqslərinin tezliklərinin paylanma funksiyası $\varphi(\nu)$ -nın

$$\varphi(\nu) = 9N\nu_m^{-3}\nu^2 \quad (5.27)$$

istifadə olunaraq qəfəsin ν ilə $\nu + d\nu$ intervalına düşən məxsusi rəqslərinin sayı (dN_3) üçün alınmış

$$dN^{III} = \varphi(\nu) \cdot d\nu = 9N\nu_m^{-3}\nu^2 d\nu \quad (5.28)$$

ifadəsi əvəzinə ikiölçülü kontinium (atomların müstəvi toru, məsələn rəqs edən membran) üçün

$$dN^I = 6N\nu_m^{-2}\nu d\nu \quad (5.29)$$

ifadəsini, birölçülü kontinium (atomlardan təşkil olunmuş zəncirin rəqsinə analoqu olan elastiki qəbuğu) üçün isə

$$dN^{II} = 3N\nu_m^{-1}\nu d\nu \quad (5.30)$$

ifadəsini almışdır. (5.28), (5.29) və (5.30) ifadələrini ümumiləşdirirsən m -ölçülü kontinium üçün (qəfəs üçün $m=3$, lay üçün $m=2$, zəncir üçün $m=1$) məxsusi rəqslərin sayı

$$dN^m = 3mN \cdot v_m^{-m} v^{m-1} dv \quad (5.31)$$

olar. (5.8) və (5.31) ifadələrindən istifadə edərək m -ölçülü kontinium üçün tam rəqs enerjisinin qiymətini tapırıq

$$u_m = \int_0^{v_m} \bar{E} \cdot dN_m \quad (5.32)$$

Buradan istilik tutumu üçün

$$c_m = \frac{\partial u_m}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{v_m} \bar{E} \cdot dN^m \quad (5.33)$$

alırıq.

(5.8), (5.32) və (5.33)-dən rəqs enerjisi üçün ümumiləşmiş

$$u_m = 3mR \frac{T^{m+1}}{\theta_m^m} \int_0^{v_m} \frac{x^m}{e^x - 1} dx \quad (5.34)$$

düsturu alınır.

(5.34) ifadəsindən istifadə edərək Tarasov üçölçülü kontinium üçün ($m=3$) Debay nəzəriyyəsinə uyğun (5.22) və (5.23) münasibətlərini $m=2$ (ikiölçülü kontinium) üçün

$$c_v = 3N_1 k f_D^{(2)} \left(\frac{\theta_2}{T} \right) \quad (5.35)$$

$$f_D^{(2)} = 2 \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\theta_2/D} \frac{\left(\frac{\theta_2}{T} \right)^3 e^{\frac{\theta_2}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_2}{T}} - 1 \right)^2} d \left(\frac{\theta_2}{T} \right) \quad (5.36)$$

və birölçülü kontinium üçün ($m=1$)

$$c_v = 3N_1 k f_D^{(1)} \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \quad (5.37)$$

$$f_D^{(1)} \left(\frac{\theta_1}{T} \right) = \frac{T}{\theta_1} \int_0^{\theta_1/D} \frac{\left(\frac{\theta_1}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_1}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_1}{T}} - 1 \right)^2} d \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \quad (5.38)$$

ifadələrini almışdır. Burada $f_D^{(1)}$ və $f_D^{(2)}$ uyğun olaraq birölçülü və ikiölçülü sistemlər üçün Debayın xarakteristik funksiyaları, və ν_2 isə Debayın uyğun xarakteristik temperaturlarıdır.

(5.18), (5.36) və (5.38) inteqrallarının $\theta_m/T \gg 1$ halındakı təqribi qiymətlərindən istifadə etməklə zəncirlərin, layların və qəfəsin istilik tutumu üçün uyğun olaraq

$$c_1 = \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_1} \right) \quad (5.39)$$

$$c_2 = 43,272 R \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \quad (5.40)$$

$$c_3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \quad (5.41)$$

ifadələrini almaq olar. Burada $\theta_D = \theta_3$, $\theta_1 = 1,5\theta_D$ və $\theta_2 = 1,125\theta_D$ qiymətlərini alırlar.

(5.39) və (5.40) ifadələri quruluşlarının əsasını zəncirlər və laylar təşkil edən zəncir və layların atomları arasında güclü valent əlaqələri ilə zəncirlərarası və laylararası zəif qarşılıqlı təsirlərlə (Van-der-Vaals) xarakterizə olunan bərk cisimlərin istilik tutumlarının temperaturdan asılılıqlarını təsvir edir. Belə bərk cismə misal olaraq tipin polimer olan polietileni göstərmək olar.

Laylar və zəncirlər arasında zəif qarşılıqlı təsirlər yaranan çox aşağı temperaturlarda Debay dalğalarının (istilik hərəkətləri nəticəsində qəfəsdə yaranan elastiki dalğalar) uzunluqları qəfəsin struktur elementləri arasındakı məsafədən kifayət qədər böyük olduğundan rəqslərin məxsusi tezliklərinin paylanması (5.27) ifadəsi ilə təsvir olunur və laylı və zəncirvari struktura malik olan bərk cisimlərin istilik tutumu Debayın kubik qanununa tabe olur. Cismin temperaturu artıqda temperaturun müəyyən qiymətdən sonra laylar və zəncirlər arasındakı qarşılıqlı təsirlər ikincidərəcəli rol oynayır və rəqs spektrində tezliklərin paylanması monomolekulyar layı və ya birözlü zəncirə xas olan şəkllə düşür.

Zəncirlər arasındakı qarşılıqlı təsirlərin çox zəif olduğu kənar hallar yanaşı başqa bütün aralın halları nəzərə almaq üçün Tarasov tezlikləri $\nu_{\max} - \nu_1$ arasında olan $3N_1$ sayda rəqslərin paylanmasına baxmış və birözlü kontinium üçün (5.30) əvəzinə

$$dN_a^I = 3N_1 (\nu_{\max} - \nu_1)^{-1} d\nu \quad (5.42)$$

tənliyini almışdır. Bu halda

$$\int_{\nu_1}^{\nu_{\max}} dN_a^I = 3N_1 \quad (5.43)$$

yazmaq lazımdır. ν_1 – parametrik digər zəncirlərin yaratdıqları sahənin təsir altında olan verilmiş zəncirin atom rəqslərinin tezliklərinin limit qiymətidir. Tarasov qəbul etmişdir ki, tezlikləri $0 - \nu_1$ intervalında olan rəqslər xətti kontinium qanunu ilə deyil, üçözlü kontinium (Debay qanunu) qanunu ilə paylanmışlar, yəni

$$dN_b^{II} = 9N_2 \nu_1^{-3} \cdot \nu^2 d\nu \quad (5.44)$$

Burada sistemin atomlarının sayı $N - N_1 + N_2$. Buradan uyğun olaraq N_2 atomun rəqs sərbəstlik dərəcələrinin sayı

$$\int_{\nu}^{\nu_1} dN_b^{II} = 3N_2 \quad (5.45)$$

olacaqdır.

Tarasov qarşılıqlı təsirdə olan zəncirlərin rəqs enerjisi üçün

$$u_{1(3)} = \frac{1}{3N} \int_{\nu}^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} d\nu + \frac{9N}{\nu_1^2 \nu_{\max}} \int_{\nu}^{\nu_{\max}} \frac{(h\nu)^3}{e^{kT} - 1} d\nu \quad (5.46)$$

ifadəsini almışdır. $\frac{h\nu}{kT} = x$ və $\frac{h\nu_1}{kT} = \theta_1$ ilə işarə etsək,

qarşılıqlı təsirdə olan zəncirlər üçün

$$c_{1(3)} = f_1^D \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[f_1^D \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - f_3^D \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad (5.47)$$

alarıq. Burada f_1^D - qarşılıqlı təsirdə olmayan zəncirlərin xətti kontiniumun adi istilik tutumu funksiyasıdır, f_3^D - istilik tutumunun funksiyasıdır. Analoji olaraq qarşılıqlı təsirdə olan layların istilik tutumu üçün

$$c_{2(3)} = f_2^D \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_2} \left[f_2^D \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - f_3^D \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad (5.48)$$

ifadəsini almışdır.

Burada f_2^D - qarşılıqlı təsirdə olmayan layların istilik tutumu funksiyasıdır. (5.47) və (5.48) ifadələrindən görünür ki, qarşılıqlı təsirdə olan zəncirlər və laylardan ibarət sistemin istilik tutumunun temperatur asılılığı onların (laylarını və zəncirlərin «daxili» rəqslərinin spektrini müəyyən edən θ_1 və θ_2 temperatur-ları ilə ifadə oluna bilər.

Hesablamalara bu rəqslərin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən θ_3 - temperaturu da daxil olur.

Çox aşağı temperaturlarda ($T > 0$) (5.47), (5.48) tənlikləri

$$f_1^D \left(\frac{\theta}{T} \right) = \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta} \right) \quad (5.49)$$

$$f_2^D \left(\frac{\theta}{T} \right) = 43,272 \cdot R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2$$

(5.50)

$$f_3^D \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (5.51)$$

ifadələrinə gətirib çıxarır.

(5.49) və (5.50) düsturlarını (5.47) və (5.48) ifadələrində yazsaq, istilik tutumlarının temperatur asılılıqları üçün

$$c_{1(3)} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_{1,3}} \right)^3 \quad (5.52)$$

$$c_{2(3)} = \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_3} \right) = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_{2,3}} \right)^3 \quad (5.53)$$

alınır.

Burada $\theta_{1,3} = \theta_1^{1/3} \cdot \theta_3^{2/3}$; $\theta_{2,3} = \theta_3^{1/3} \cdot \theta_3^{2/3}$ alarıq. Alınan tənliklərdən görünür ki, xarakteristik temperaturlar kəskin fərqləndikdə, yəni $\theta_1/\theta_3 \gg 1$ və $\theta_2/\theta_3 \gg 1$ olduqda, elə temperatur intervalları mövcud olur ki, zəncirlər üçün $c_v \sim T$, laylar üçün isə $c_v \sim T^2$ asılılıqları ödəyir. Temperaturun sonrakı azalmalarında $c_v \sim T$ və $c_v \sim T^2$ asılılıqlarından kənara çıxması baş verir və istilik tutumu kubik qanuna dəyişir ($c_v \sim T^3$). Beləliklə, θ_3/T . Nisbəti $0 \div 1$ intervalında dəyişdikdə istilik tutumu $c_v \sim T$ (qarşılıqlı təsirdə olmayan zəncirlər üçün) başlayaraq $c_v \sim T^3$ asılılığına qədər bütün aralıq asılılıqlarına malik olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, Tarasov nəzəriyyəsindən alınan (5.52) və (5.53) funksiyaları istilik tutumunun temperatur asılılığının tam əhatə edə bilməz, çünki bir tərəfdən bəzi hallarda mühitin normal rəqslərinin spektri bir və ya bir necə yan xəttlərə uyğun rəqslərin tezlikləri ilə müəyyən kombinasiyalar nəticəsində yaranır, digər tərəfdən Tarasov nəzəriyyəsi kiçik tezliklər oblastında olan valent rəqslərinin spektrini dəqiq hesablamağa imkan verdiyi halda deformasiya rəqslərinin spektrini nəzərə almır.

Bir-birilə ilə zəif əlaqədə olan laylardan və zəncirlərdən ibarət olan kristallik strukturlar Lifşits elastiki dalğalar üçün Debay və Tarasov nəzəriyyələrindən fərqli dispersiya qanunlarından istifadə edərək qarşılıqlı təsirdə olmayan zəncirlərin istilik tutumu üçün

$$c_1 = Nk\gamma_1 \left(\frac{T}{\theta_1}\right)^{1/2} \left\{ 1 + \gamma_2 \left(\frac{T}{\theta_1}\right)^{1/2} \right\} \quad (5.54)$$

olur.

Burada $\gamma_1 \approx 2,3/\sqrt{v}$; θ_1 - «uzununa Debay temperaturu»dur.

Aşağı temperaturlarda, $T \ll \theta$ olduqda

$$c_1 = Nk\gamma_1 \left(\frac{T}{\theta_1}\right)^{1/2} \quad (5.55)$$

almır.

Beləliklə, istilik tutumunun temperaturdan Lifşits $c_1\sqrt{T}$ (5.39) ilə ifadə olunan xətti asılılığı əvəzinə bu halda asılılığını almışdır.

Qarşılıqlı təsirdə olmayan laylar üçün isə $T \ll \theta$ olduqda,

$$c_2 = \frac{Nk}{12} \frac{\pi T (a')^2}{h\gamma} \sim Nk \frac{T}{\theta_2} \quad (5.56)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada $\gamma = ca'$; $(a')^2$ - lay müstəvisində elementar qəfəsin sahəsi; $\theta_2 = \pi h/ka'$ Lifşitsin verilmiş hal üçün aldığı bu nəticə Tarasovun aldığı nəticədən tamamilə fərqlənir.

Bir istiqamətdə qarşılıqlı təsirlərin digər iki istiqamətdəki qarşılıqlı təsirlərdən böyük olan kristallara uyğun dispersiya qanunundan istifadə edərək Lifşits qarşılıqlı təsirdə olan zəncirlər olan cisim üçün istilik tutumunu hesablanmış və

$$c = A \left(\frac{T}{\theta}\right)^2, \quad T \ll \eta^2\theta \quad (5.57)$$

$$c = B \left(\frac{T}{\theta}\right)^{5/2}, \quad \eta^2\theta \ll T < \sqrt{\frac{G}{E}} \quad (5.58)$$

ifadələrini almışdır. Burada A və B kristalın elastiklik modulu və zəncirlərin «eninə sərtliyi» ilə ifadə olunan əmsallardır, $\eta^2 = G/E$; G - sürüşmə modulu, E - Yunq moduludur.

Qarşılıqlı təsirdə olan laylı strukturların istilik tutumu üçün Lifşits

$$c = A_1 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \quad T < \eta^2\theta$$

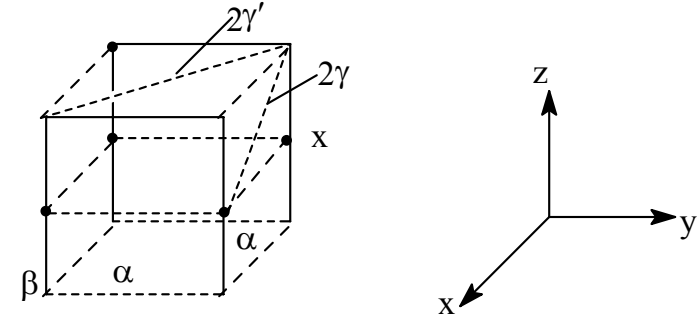
(5.59)

$$c = B_1 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2, \quad \eta^2 \theta \ll T < \theta \sqrt{\frac{G}{E_1}} \quad (5.60)$$

ifadələrini almışdır. Burada E_1 – lay müstəvisində Yunq moduludur. Alınan (5.54)–(5.60) ifadələri xətti polimerlər üçün təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşmüşdür. Bu həm Tarasov, həm də Lifşits nəzəriyyələrində polimerlərin bir sıra xüsusiyyətləri nəzərə alınmaması ilə əlaqədardır.

Xeçt və Stokmayyer polimerlərin rəqslərinin spektrini molekullararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla hesablamaq üçün sadə model təklif etmişlər. Onlar polimer kristalına paralel düzölmüş zəncirlərdən ibarət tetraqonal qəfəs kimi baxmışlar. Bu modeldən bütün manqaların kütlələrinin eyni (m) olduğunu, zəncir boyu manqalar arasındakı məsafəni c , zəncirə perpendikulyar məsafəni isə $a=b$ qəbul etmişlər. Zəncirlər arasında qarşılıqlı təsir x və y istiqamətində (zəncirlərin oxuna perpendikulyar istiqamətdə) α – güc sabiti ilə z istiqamətində (əsas zəncirlər istiqamətində) isə qonşu atomlar arasındakı (valent qüvvələri) qarşılıqlı təsiri nəzərə alan β güc sabiti ilə xarakterizə olunmuşdur.

Digər qonşu manqalar arasındakı qarşılıqlı təsirlər xz və yz müstəvilərində diaqonal boyu manqaların təsirini $2\gamma_1$ xy müstəvisində isə $2\gamma'$ – kimi güc sabitlərini daxil etməklə xarakterizə edilmişdir (şəkil 5.1).



Şəkil 5.1.

Bundan sonra x güc sabiti valent bucaqlarının deformasiyasını xarakterizə edir. Müəlliflər öz hesablamalarında ölçü-süz güc sabitlərinin $\alpha_r = 0,03968$; $\beta_r = 0,992$; $x = 0,0992$; $\gamma_2 = \gamma'_2 = 0,002$ qiymətlərindən istifadə etmişlər. Bu sabitlər arasında $\beta > x > \alpha$ $\gamma = \gamma'$ bərabərsizlikləri qəbul olunmuşdur.

Xeçt və Stokmayyer güc sabitlərini nəzərə almaqla polimer kristalının hərəkət tənliklərinə baxaraq həll etmişlər (sadə qəfəs üçün) və göstərmişlər ki, bu tənliyə üç akustik qanad (budaq) uyğun gəlir. Bunlardan ikisi üst-üstə düşür (cırılmış olur), spektrin bu cırılmış qanadı zəncirin manqalarının zəncirin istiqamətinə perpendikulyar istiqamətdə yerdəyişməsinə uyğun məxsusi rəqsləri xarakterizə edir (deformasiya rəqsləri).

Spektrin üçüncü akustik qanadı isə manqaların zəncir boyu yerdəyişməsinə uyğun məxsusi rəqsləri müəyyən edir (valent rəqsləri). Onlar məxsusi rəqslərin tezliklərinin paylanma funksiyasını müəyyən edərək sabit həcmdən istilik tutumu üçün (aşağı temperatur oblastında)

$$c_v = 3R \int_{\nu=0}^{\nu=1} f(x) df(\nu) \quad (5.61)$$

ifadəsini almışlar. Burada $f(x) = x^2 e^x / (e^x - 1)^2$; $x = (T_m / T_v)$; $T_m = h\nu_m / k$ - xarakteristik temperatur; $f(\nu)$ - normal rəqslərin tezliklərinin paylanması gətirilmiş inteqral funksiyasıdır.

(5.61) -ə görə hesablamalar göstərmişdir ki, istilik tutumu $c_v \sim T^3$ asılılığı yalnız mütləq sıfıra yaxındır bir temperatur oblastında ödənilir.

Buna görə 0°K-dan bir qədər yuxarı temperaturlarda $c_v \sim T^2$ asılılığı ödənilir.

Xeçət və Stokmayyer Modulu çox sadələşmiş bir modeldir və real polimerin strukturunu tam əks etdirməkdə polimerin iki əsas spesifik xüsusiyyətini: $\beta/a \gg 1$ bərabərsizliyi ilə müəyyən olunan zəncirin anizotropluğu və zəncirini mütəhərriqliyini nəzərə alır. Hesablamalar üçün bu nəzəriyyəni yalnız düzlənmiş polimer zəncirləri üçün tətbiq etmək olar.

§5.3. Kristallik və amorf polimerlərin istilik tutumu

Polimerlərin istilik xassələri kiçikmolekullu birləşmələrin istilik xassələrinə nisbətən az tədqiq edilmişdir. Polimerlərin xüsusi istilik tutumları əsasən 20 °K - ərimə temperaturu intervalında təqribən edilmişlər. Bu interval xüsusi istilik tutumunun təcrübi qiymətlərinə görə polimerlərin termodinamik parametrlərini (entalpiya,

entropiya) hesablamağa imkan verir. Lakin polimerlərin istilik tutumunun mexanizmini müəyyənləşdirmək üçün daha kiçik temperaturalarda ölçülərin aparılması vacibdir. Polimerlərin istilik tutumlarının temperatur asılılığını 20 °K-dən aşağı temperaturlara ekstropolyasiya etdikdə heç bir faydalı nəticə alınmır və lakin ν -nin məhz 1-20 °K temperatur oblastındakı qiymətləri nəzəriyyə ilə müqayisə, və onların kiçik molekula birləşmələrdən fərqi aşkar etmək üçün daha əlverişlidir. 1-20 °K temperatur oblastında polimerlərin istilik tutumlarının təcrübi təyin olunması üçün tədqiqatlar azdır və ona görə də nəzəriyyə ilə müqayisə etmək müəyyən çətinliklərlə bağlıdır.

Birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, polimer bərk halda olduqda, onun istilik tutumu

$$c = c_1 + c_2 + c_3 \quad (5.62)$$

kimi təyin olunur.

Burada c_1 - aşağı temperaturlarda çox vacib olan qəfəsin rəqsləri ilə bağlı istilik tutumu, c_2 - polimerin təkrar olunan manqalarındakı ayrı-ayrı qruplarını müstəqil (qeyri-asılı) xarakteristik rəqsləri ilə əlaqədar istilik tutumu, c_3 - polimerdə olan deffektlərlə əlaqədar istilik tutumudur. Lakin bu adları çəkilən mexanizmlərin istilik tutumundakı rolunu, hətta aşağı temperaturlarda (sadələşmiş halda) belə müəyyənləşdirmək böyük çətinliklərlə əlaqədardır.

Bu səbəbdən alınan nəticələri hansı modellə müqayisə etmək məsələsi xeyri maraqlıdır. Sözsüz, çox mürəkkəb Xeçət-Stokmayyer modelindən istifadə etməyin mənası yoxdur. Di- gər tərəfdən, Debay modeli polimerlərin əsas spesifik xüsusiyyətini - birörçülüynü

ilk baxımdan nəzərə almır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, əslində uzun Debay dalğaları yayılarkən onların arasındakı qarşılıqlı təsirləri nəticəsində polimerdə üçölçülülük rəqslər meydana gəlir və bu da Debay modeli ilə təsvir olunur. Kiçik uzunluqlu Debay dalğaları yayıldıqda isə spektrdə əsas rol polimer zənciri boyu yayılan rəqslər oynayır və bununla əlaqədar polimerlərin birölçülülük təbiəti özünü göstərir.

Bunlara baxmayaraq, Debay dalğalarının dispersiyasını nəzərə almayan hər iki model (Debay və Tarasov modelləri) polimerin istilik tutumunun temperatur asılılığını dəqiq mənzərəsini göstərə bilmir. Məsələn, Debay nəzəriyyəsinə görə istilik tutumunun $c_v \sim T^3$ asılılığı $T < \theta_D/12$ şərti daxilində ödənilməli olduğu halda, dispersiyayı nəzərə aldıqda bu şərt $T < \theta_D/50$ kimi olur, Debaya görə $c/T^3 = \text{const}$ olduğu halda, dispersiya nəzərə alındığı halda $\frac{c}{T^3} \sim T$ kimi olur. Daha sonra Tarasova görə (bircə ikiölçülülük kontinium) $\frac{c}{T^3} \sim \frac{1}{T}$ kimi olacağı halda, dispersiya nəzərə alındıqda $\frac{c}{T^3} = \text{const}$ ola bilər.

Amorf polimerlərin istilik tutumlarının temperatur asılılığı kristallik və qismən kristallik polimerlərin istilik tutumlarının temperatur asılılığından fərqlənirlər.

a) *Kristallik polimerlərin istilik tutumu.*

Sadə kimyəvi quruluşa malik olan (yan zəncirlərin praktiki olaraq olmayan), adətən qismən kristallaşmış olan polietilen (PE) istilik tutumunu tədqiq etmək üçün çox əlverişli bir obyekt sayılır (kristallik polietilenin sıx-

lığı $\rho_k = 0,999 \text{ mq/m}^3$, amorf polimerin sıxlığı $\rho_A = 0,8525 \text{ mq/m}^3$). Qeyd edək ki, nəzəri hesablamalarla müqayisə etmək üçün polimerin molyar tutumunu bilmək lazımdır (istilik tutumu 1 mol təkrar olunan monomerə düşən istilik tutumudur). Elmi ədəbiyyatda (1–420°K) temperatur interavalda olan nəticəni təhlil edərək Vunderlix həm tam kristallik, həm də tam amorf polietilenin istilik tutumunu (c_p) və digər termodinamik intensivliyini hesablamış və göstərmişdir ki, onların hər ikisinin istilik tutumları üst-üstə düşür, yalnız temperaturun $T > 100^\circ\text{K}$ qiymətlərində amorf polimerin istilik tutumu kristallik polimerin istilik tutumundan böyük olmağa başlayır, temperaturun 1–5°K qiymətlərində polietilenin istilik tutumu Debay qanununa tabe olur. Hesablanmış (təcrübədən) Debay temperaturu $\theta_D = 231 \text{ K}$ olur.

Sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, temperaturun (1–50°K) və $T > 110^\circ\text{K}$ oblastlarında kristallik (kristallaşma dərəcəsi $x=1$) və amorf ($x=0$) polimerlərin istilik tutumları bir-birindən fərqlənirlər və $(c)_{am} > (c)_{kr}$ olur. Temperaturun (50–100K) oblastında $c_{am} = c_{kr}$ olur, istilik tutumu Tarasov nəzəriyyəsinə uyğun olaraq $c \sim T$ qanunu ilə dəyişir. Hər növ polimer üçün $c_q \sim T$ düz xəttinin bucaq əmsallığı bərabər olur. Bu isə xarakteristik temperaturun polimerin sıxlığından asılı olmayacağını göstərir. Bu isə öz növbəsində onunla əlaqədardır ki, verilmiş temperatur oblastında polietilenin rəqs spektrində molekullarası qarışıqlıq təsirlərdən asılı olmayan ($\rho = \text{const}$) birölçülülük rəqslər üstünlük təşkil edirlər. $T < 50 \text{ K}$ oblastında istilik tutumunun sıxlıqdan (kristallaşma dərəcəsi) asılılığı, polimerin spektrində molekullarası qarşılıqlı təsirlərlə bağlı üçölçülülük rəqslərin

meydana gəlməsi və amorf oblastların mövcudluğu hesabına yaranan qeyri-akustik kiçiktezlikli rəqslərin olması ilə əlaqədardır.

b) Amorf polimerlər.

Kristallik polimerlərdən fərqli olaraq amorf polimerlərin istilik tutumu aşağı temperaturlarda Debay qanundan tabe olurlar. Amorf polimerlər üçün «ifratdebay» və ya «izafi» istilik tutumundan olması xarakterikdir. Amorf polimerlər «izafi» istilik tutumundan mövcudluğunun birini səbəbləri sözsüz ki, tam aydın olsa da, bəzi müəlliflər bu effekti az sayır, diskret rəqslərin olması ilə əlaqələndirirlər. Bu istiqamətdə olan maraqlı mülahizələrdən biri də nizamsızlaşmış sistemlərdə (amorf) müəyyən boşluqların olması ilə izah olunmasıdır. Bu boşluqlardan rəqs edən strukturların (kinetik vahidlər) qəfəs ilə əlaqəsi zəif olduğundan müstəqil kiçik tezliklə rəqs edirlər. Bu model onu göstərir ki, «izafi» istilik tutumu həm kristallik, həm də amorf polimerlərdə müşahidə oluna bilər.

Beləliklə, amorf polimerlərin istilik tutumu iki həddin – kristallik və «ifratdebay» həddlərinin cəmi kimi göstərilə bilər.

§5.4. Polimerlərin istilikkeçiriciliyi

Məlumdur ki, istiliyin köçürülməsi (istilikkeçiricilik istiliyin cismin temperaturu T_1 olan bir hissəsindən temperatur T_2 olan, $T_2 \gg T_1$ köçürülməsi deməkdir) mexanizminə görə metallara qeyri-metallara və ərintilərə bölünür. Qeyri-metallarda istilik qəfəsin rəqsləri, metallarda sərbəst elektronlar, ərintilərdə və digər istiliyin pis keçirən cisimlərdə isə həm elektronlar, həm də qəfəs

vasitəsilə ötürülür. Əksər polimerlər qeyri-metallar – dielektriklər sinfinə mənsub olduqlarından onların istilikkeçiriciliyinə baxmaq. Əgər kristal dielektriklərin qəfəsinə normal rəqsləri bir-birindən asılı olmayan normal rəqslər toplusundan ibarət sistem kimi baxsaq və bu rəqslərin amplitudlarının temperaturdan asılılığını qəbul etsək belə sistemdə hər rəqsin ayrılıqda enerjisi saxlandığından enerjinin tarazlıq paylanması baş vermir.

Debay qəfəs dalğalarının qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmağa cəhd göstərmiş və istilikkeçirmə əmsalını (x) təyin etmək üçün (qeyd edən istilikkeçirmə əmsalı istilikkeçirmənin əsas qanunu olan $q = -x \cdot \text{grad}T$ Furiye qanunu ilə müəyyən olunur, q – vahid zamanda köçürülən enerji, $\text{grad}T$ – temperatur gradientidir) qanarın kinetik nəzəriyyəindən istifadə etmişdir.

$$x = \frac{1}{3} C_v \bar{c} \cdot \ell \quad (5.63)$$

Burada C_v – vahid həcmə düşən istilik tutumu, \bar{c} – səs sürətinin orta qiyməti, ℓ – fononların sərbəst yolunun orta uzunluğudur.

Kifayət qədər yüksək temperaturlarda $C_0 = \text{const}$ (Dülonq- Pti qanunu) və $c = \text{const}$ olduğundan və $\ell \sim 1/T$ olduğunu nəzərə almaq $x \sim 1/T$ olduğunu davam etsək, ℓ cismin ölçüləri tərtibinə qədər artır və sonra $\ell = \text{const}$ olar. Temperaturun sonrakı azalmalarında $x \sim C_v \sim T$ olar.

Sonralar müəyyən olunmuşdur ki, istilikkeçiricilik yalnız rəqslərin anharmonizmini nəzərə almaqla qəfəsin dinamik nəzəriyyəsi çərçivəsində izah oluna bilər.

Payerls qəfəsin dinamik nəzəriyyəindən aldığı nəticələrə görə istilikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığı

müxtəlif temperatur oblastında müxtəlif olur. Kifayət qədər yüksək temperaturlarda ($T \gg \theta_D$), $\ell \sim T^{-1}$ və $x \sim T^{-1}$, aşağı temperaturlarda isə ($T \gg \theta_D$), $\ell \sim \ell^{-\theta_D/aT}$ və $x \sim \ell^{-\theta_D/aT}$ (f - Payerlsə görə bu sabit $a=2$ qiymətini alır) olur. İfrat aşağı temperaturlarda ($T \rightarrow 0^\circ\text{K}$) $\ell = \text{const}$, $x \sim T^3$ olur və bu cür asılılığı təğribədən alınan nəticələrlə üst-üstə düşür.

Ümumiyyətcə, $x(T)$ asılılığının tapılması çox böyük riyazi çətinliklərlə əlaqədardır və bərk cisimlər fizikasının ən çətin problemlərindən biridir. Lakin aşağı temperaturlarda dielektrlərdə istilikkeçirmənin mexanizmini keyfiyyət və başa düşmək üçün aşağıdakı sxemdən istifadə edilmişdir. Enerji selini təsvir etmək üçün kvazi hissəciklər – fononlar daxil edilir. Fononlar əslində qəfəsin kvantlanmış istilik həyəcanmasını xarakterizə edirlər.

Hesab olunur ki, N atomu olan V həcmində $3N$ istilik rəqsləri və ona uyğun $3N$ dalğa mövcuddur. Hər bir dalğa ədədi ilə (K) və üç polyarizəlmə vektoru c_s ilə xarakterizə olunur. Əgər dalğa E_s^k enerjisini daşıy- ırsa, onun qrup sürətinin qiyməti

$$v_s^k = \frac{\partial \omega_s^k}{\partial k} \quad (5.64)$$

olacaqdır. Burada ω_s^k – dalğanın dairəvi tezliyidir. Belə dalğanın daşdığı işıq selinin sıxlığı q_s^k

$$q_s^k = \frac{E_s^k}{V} v_s^k \quad (5.65)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Kristalda qəfəsin bütün rəqslərinin daşdığı işıq selinin sıxlığını (q) tapmaq üçün

(5.65) ifadəsini bütün rəqslər üzrə cəmləsək,

$$q = \frac{1}{V} \sum_{k_s} E_s^k \cdot v_s^k \quad (5.66)$$

alırıq.

Kvant-mexaniki yaxınlaşmada qəfəsin dalğaları əvəzinə ω_s^k tezliyinə, πk kvaziimpulsuna və s polyarizəlməyə malik fononlara baxılır. Qəfəsin rəqsinə Boze-Eynşteyn statistikasına tabe olan fonon qazı kimi baxılır. Bu halda \bar{E}_s^k orta enerji əvəzinə \bar{N}_s^k paylanma funksiyasından istifadə olunur. İstilik tarazlıq halında

$$(\bar{N}_s^k)_T = \left[e^{\frac{\hbar \omega_s^k}{kT}} - 1 \right]^{-1} \quad (5.67)$$

olur. Stasionar istilikkeçiricilik halında temperatur qradi- entin olması nəticəsində

$$\bar{N}_s^k = (N_s^k)_T + n_s^k \quad (5.68)$$

Burada \bar{N}_s^k – qeyri-tarazlıq paylanması, $(N_s^k)_T$ – tarazlıq halındakı paylanma funksiyası, n_s^k – isə ta- razlıqdan kənaraçıxmanı xarakterizə edən kiçik əlavədir. Bu hədd köçürülən istilik selini xarakterizə edir. Bu halda istilik selinin sıxlığı

$$q = \frac{1}{V} \sum \hbar \omega_s^k \cdot v_s^k \quad (5.69)$$

olacaqdır. İstilikkeçirmədə əsas rolu oynayan n_s^k kəmiyyətini tapmaq üçün Bolsmanın kinetik tənliklərindən istifadə olunur.

Qeyd edək ki, kristallik dielektrlərdə

istilikkeçirmənin mexanizmi ondan ibarətdir ki, enerjisi istiliyi ötürmək üçün kifayət olmayan uzundalğalı fononlar toqquşaraq enerjisi böyük olan qeyri-tarazlıqda olan həyəcanlanmalar yaradırlar. Bu həyəcanlanmalar istilikkeçirmə prosesində iştirak edirlər və x -nin temperatur asılılığını müəyyən edirlər. Bu nəzəriyyədən ideal səthə mərkəzləşmiş qəfəsin istilik keçirməsi üçün

$$x = \frac{3\sqrt[3]{4} k^3 V_0^{1/3} M \theta_D^3}{10\pi^2 \hbar^3 \gamma^2 T} \quad (5.70)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada γ - Qryunayzen sabiti, V_0 - atom həcmi ($V/N_0 = V_0$), M kütlədir. (5.70) ifadəsi nisbətən yüksək temperaturlar üçün ($T > \theta_D$) doğrudur. Aşağı temperaturlarda ($T > \theta_D$)

$$x \sim \left(\frac{\theta_D}{T}\right) e^{\frac{\theta_D}{T}} \quad (5.71)$$

İfrat aşağı temperaturlarda isə

$$x = \frac{1}{3} C_v \bar{c} \cdot \ell = \frac{4\pi k^4 T^3}{h^3 \bar{c}^2} \ell \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.72)$$

düsturları ilə ifadə olunur. Burada $\ell = L\alpha^2$ (L - kristallitlərin sərhədləri arasındakı orta məsafə, α - müəyyən bucaqdır).

Amorf polimerlərin istilikkeçiriciliyini tədqiq etdikdə uzaq nizamın (translasyon simmetriyanın) olmamasında əlaqədar çətinliklərlə rastlaşırlar.

Buna görə amorf polimerlərdə istiliyin ötürülməsi mexanizminin kristallik polimerlərdəkindən fərqli olduğunu gözləmək olar. Doğrudan da, təcrübi tədqiqatlar göstərir

ki, kristallik amorf polimerlər üçün $x(T)$ asılılığı bir-birindən kəskin fərqlənirlər. Bu fərq həm amorf halda, həm də kristallik halda ola bilən eyni bir polimer üçün özünü dahi kəskin biruzə verir.

Kristallik cisimlərin istilikkeçiriciliyindən fərqli olaraq, amorf polimerin istilikkeçiriciliyi aşağı temperaturlarda minimumda malik olurlar və temperatur artıqca artırlar. Yüksək temperaturlarda amorf cisimlərin istilikkeçiriciliyi özünün sabit qiymətini alır.

Amorf polimerlərin istilikkeçiriciliyini təyin etmək üçün əksər hallarda Debayın $x = \frac{1}{3} C_v \bar{c} \ell$ düsturundakı

istifadə edirlər. Təcrübədən alınan nəticələrdən istifadə edərək bəzi hallarda əsas kəmiyyət olan ℓ -in qiymətləndirmək olur. Məlum olmuşdur ki, ℓ -in qiyməti amorf cismin struktur vahidlərinin ölçüləri ilə uzlaşır.

Amorf polimerlərdə atomların yerləşməsinin nizam-sızlığı nəticəsində cismin elastiki xassələri nöqtədən-nöqtəyə dəyişir. Belə bir cisimdə elastiki dalğalar yayıldıqda o təsadüfi qeyri-bircinsliliklərdən səpilir.

Beləliklə, amorf cisimlərin fononların sürətlərinin nöqtədən-nöqtəyə keçdikcə dəyişməsi nəticəsində onların səpilmələrini gözləmək olar. Zayman Debay elastiki dalğalarının amorf cisimlərdə səpilməsinə baxaraq göstərmişdir ki, amorf cisminin eni x_0 olan nizam-sız layına müstəvi monoxromatik dalğa düşüb budağı keçirməyən sonra o, fazaların təsadüfi paylanması ilə xarakterizə olunacaqdır. Layın hər bir nöqtəsinə elastik dalğaların müəyyən c sürəti uyğun gəlsə ($\delta c = c - c_0$, c_0 - sürətin orta qiymətidir), onda layın səthində fazalar fərqlinin orta kvadratik qiyməti (dx məsafəsində)

$$d\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta c}{c_0} dx \quad (5.73)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada λ - yayılan dalğanın uzunluğudur. Zayman hesab etmişdir ki, δc -in qiymətləri tam təsadüfi deyil və hər bir nöqtənin yaxınlığında çox kiçik L məsafəsi vardır ki, bu məsafədə δc çox zəif dəyişir və bu məsafə amorf cismin struktur vahidləri tərtibində olmasıdır. O, belə bir postulat irəli sürmüşdür ki, bir-birindən R məsafəsində olan nöqtələrdə δc -in qiymətlərinin korrelyasiya funksiyası

$$\frac{\delta c(r+R)\delta c(r)}{\langle \delta c \rangle^2} \leq e^{-\frac{R^2}{L^2}} \quad (5.74)$$

şəklində olmalıdır.

Zayman dalğa keçən layın səthində fazalar fərqi orta kvadratik qiyməti $\langle \varphi^2 \rangle$ hesablanmışdır və aşağıdakı ifadə alınmışdır:

$$\langle \varphi^2 \rangle = 4\pi^{5/2} \frac{L \langle \delta c \rangle^2}{\lambda^2 c_0^2} x_0 \quad (5.75)$$

Nəhayət, yayılan dalğanın uzunluğu $\lambda \gg L$ -rüsə sərbəst yolun orta uzunluğu üçün

$$\ell_1 = \frac{x_0}{\pi \langle \varphi^2 \rangle} = \frac{1}{4} \pi^{-\frac{7}{2}} \frac{c_0 \lambda^2}{\langle \delta c \rangle^2 L} \quad (5.76)$$

və $\lambda \ll L$ olduqda isə

$$\ell_2 = \pi^{-\frac{5}{2}} \frac{c_0^2}{\langle \delta c \rangle^2} L$$

$$(5.77)$$

qiymətləri alınmışdır. (5.76) və (5.77) düsturlarından görünür ki, $\lambda \gg L$ olduqda, $\ell_1 \sim \lambda^2$, $\lambda \ll L$, olduqda isə ℓ - dalğanın uzunluğundan asılı olmur. Bu halda L korrelyasiya oblastı daxilində dalğa səpilməyən yayılır, lakin bu oblastın sərhədində sınır.

§5.5. Polimerlərin istilikkeçiriciliyinin nəzəriyyəsi

Polimerlərin istilikkeçiriciliyi onların quruluşundan və temperaturdan asılıdır.

Amorf polimerlərin istilikkeçiricilik temperatur artıqca T_g şüşələşmə temperaturuna qədər artır və sonra azalır. Bu asılılığa izah etmək üçün Ayerman hesab etmişdir ki, amorf polimerin qonşu atomlarının arasındakı istənilən əlaqə istilik müqavimətinə ekvivalentdir. Bu mülahizələrdən istifadə edərək elementar istilik müqavimətini (r_{rab}) hesablamışdır. Ayermana görə makroskopik amorf polimerin istilik müqaviməti atomları düyünlərində yerləşmiş istilik müqavimətləri torundan ibarətdir. Elementar istilik müqaviməti atomlararası elastiki əlaqəni xarakterizə edən k_p elastiklik əmsalı artıqca azalır. Ona görə polimerin valent rabitələrinin istilik müqavimətindən qat-qat kiçik olur. Ayermana görə

$$r_{rab} = \frac{1}{const C_A} \sqrt{\frac{m_A}{k_p}} \quad (5.78)$$

olur. Burada m_A - iki qonşu atomların orta ədədi kütləsi, C_A - bir atoma düşən istilik tutumudur.

Ayermanın mülahizələri istilikkeçiriciliyi üçün De-
bayın məlum

$$x = K \cdot \rho C \ell \bar{c} \quad (5.79)$$

düsturuna əsaslanmışdır. Burada k – qiyməti vahidə
yaxın sabitdir. Sonra rəqslərin spektrikdəki bütün dal-
ğalar üçün x

$$x = K \cdot \frac{C_A d}{ab} \sqrt{\frac{k_p}{m}} \quad (5.80)$$

kimi hesablanır. Burada i indiki rəqslərin spektrində ki,
ayrıca dalğaya aiddir. Ayerman sərbəst yolun orta
uzunluğunun (ℓ) atomlararası məsafəyə (d) bərabər
olduğunu qəbul edərək ($\ell \sim d$) elementar istilik
müqaviməti üçün

$$r_p = \frac{1}{x_p} \frac{d}{ab} \quad (5.81)$$

ifadəsini almışdır. Burada x_p – xy -dan hesablanmış ele-
mentar istilikkeçiriciliyidir, a və b elementar həcmi en
kəsiyini xarakterizə edir. Beləliklə, Ayerman elementar
istilikkeçiriciyi üçün

$$x_p = K \frac{C_A d}{ab} \sqrt{\frac{k_p}{m}} \quad (5.82)$$

ifadəsinin almışdır və amorf polimerlərin $T > T_g$ oblast-
ında istilikkeçiriciliyinin azalmasını izah etmişdir.

Məlumdur ki, $T > T_g$ oblastında amorf polimerlərin
genişlənməsi və ölçülərdən sərbəst həcm temperaturda
artması ilə artır. Bu qonşu zəncirlər arasındakı
məsafənin, yəni molekullararası qarşılıqlı təsirləri

xarakterizə edən elastiklik sabitlərini azaldır. Bu zaman
istilik müqaviməti artır, istilikkeçiricilik isə azalır.
Amorf polimerlərin istilikkeçiriciliyi, ilk növbədə Van-
der-Vaals rabitələrindən asılı olduğu üçün istilik-
keçiricinin əmsalını dəyişməsi ilə (x), istidən həcmi
genişlənmə əmsalının dəyişməsi arasında müəyyən sıx
münasibət olur:

$$\Delta \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt} \right) = -5,8 \Delta \beta \quad (5.83)$$

Burada $\left(\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} \right)$ – istilikkeçiriciliyin termik əmsalı,

β – istidən həcmi genişlənmənin termik əmsalıdır.
(5.83) ifadəsi bir çox amorf polimerlər üçün ödənilir
və temperaturdan asılı olmur. Oriyentasiya olunmuş
amorf polimerlərin oriyentasiya oxu istiqamətindəki is-
tilikeçiriciliyi oxa perpendikulyar istiqamətindəki qiymətinə
nisbətən daha böyük olur. Ayerman nəzəriyyəsi bu
hadisəni izah etməyə imkan verir. Polimer zəncirləri ori-
yentasiya olunduqda, baş valentliklə müəyyən olunan və
kiçik istilik müqavimətində, böyük istilik müqavimətində
malik olan Van-der-Vaals rabitələri isə ona perpendiku-
lyar istiqamətdə yönəliirlər. Ayerman modelinə görə hər
iki istiqamətdəki istilikkeçiricinin əmsalları (x_1 və x_2)
bir-biri ilə

$$\frac{1}{x_{\parallel}} + \frac{2}{x_{\perp}} = \frac{3}{x_0} \quad (5.84)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar. Burada x_0 həmin polimerin
izotrop nümunəsinin istilikkeçiricilik əmsalıdır.

İstilikkeçiricilik əmsalının temperatur asılılığına görə

kristallik polimerlər iki növ olurlar. Birinci növ kristallik polimerlərin x əmsalı temperatur artdıqca azalır (polietilen, poliformaldehid və s.), ikinci növ polimerlərin x əmsalı ilə amorf polimerlərdə olduğu kimi temperatur artdıqca artır (polietilen tereftolat, izotaktik polipropilen və s.). Qeyd edək ki, istilikkeçiricilik əmsalı polimerin kristalliklik dərəcəsiindən kifayət qədər kəskin asılıdır. Kristallik polimerlərin istilikkeçiricilik əmsalı deffektli kristalların, amorf polimerlərin istilikkeçiricilik əmsalı isə şüşəvarı cisimlərin istilikkeçiricilik əmsalı ilə analoji temperatur asılılığına malikdirlər.

Ümumiyyətcə, polimerlərin istilikkeçiriciliyini izah edən nəzəriyyələr iki qrupa bölünürlər. Birinci qrup nəzəriyyələrdə polimerin halı üçün maye halını əsas götürərək enerjinin təkrar olunan monomerlər arasında kimyəvi rabitələr vasitəsinə köçürülməsinə fərdi korrelyasiya olunmayan hadisə kimi baxılır. İkinci qrup nəzəriyyələr isə polimerin halı üçün bərk halını əsas götürürlər və təkrar olunan monomerlərin kollektiv hərəkətini nəzərə alırlar. Aşağı temperaturlarda, yəni polimerdə uzunluğu monomerlər arasındakı məsafələrdən qat-qat böyük olan ($\lambda \gg d$) rəqslər yarandıqda, sözsüz ki, bərk cisim modelindən istifadə olunur. Amorf polimerlər, yəni $\lambda \sim d$ üçün yüksək temperaturlarda, olduqda ikinci qrup nəzəriyyədən istifadə etmək, elə maye halı nəzəriyyəsiindən istifadə etməyə ekvivalentdir.

Qeyd olunduğu kimi, kristallik dərəcəsi (λ) polimerlərin istilikkeçiriciliyinə güclü təsir göstərir. Qismən kristallik polimerlərin istilikkeçiriciliyini xarakterizə etmək üçün adətən eynipolimerin tam kristallik və tam amorf halındakı istilikkeçiriciliklərinin kombinasiyasından istifadə edirlər:

$$x = \lambda x_k + (1 - \lambda) x_a \quad (5.85)$$

Burada x_k və x_a eyni bir polimerin tam kristallik və tam amorf hallarına uyğun istilikkeçirmə əmsallarıdır. Ayerman polimerin kristallikliyini nəzərə almaq üçün Maksvel tərəfindən sferik hissəciklərdən təşkil olunmuş qarışıqın elektrikkeçiriciliyi üçün alınmış

$$x = \frac{2x_a + x_k + 2\lambda(x_k - x_a)}{2x_a + x_k - 2\lambda(x_k - x_a)} \quad (5.86)$$

düsturundan istifadə etmişdir. Hər iki halda (5.85), (5.86) düsturlarında λ -nın x_k və x_a -nın təcrübədən alınmış qiymətlərinə görə hesablanmış qiymətləri qoyulur.

§5.6. Polimerlərin istidən genişlənməsi

a) Bərk cisimlərin istidən genişlənməsi.

İstidən genişlənmə cisimlərin ölçülərinin və formasının dəyişməsinə xarakterizə edir. Temperaturun artması cismi təşkil edən atomların tarazlıq vəziyyəti ətrafındakı rəqslərinin amplitudunun artması ilə nəticələnir. İstidən genişlənmə bu rəqslərin anharmonik olması ilə əlaqədardır. İki rəqs edən qonşu atomların potensial enerjisinin $u(x)$ onlarındakı münasibət

$$u(x) = \bar{f}x^2 - gx^3 - hx^4 \quad (5.87)$$

sırası kimi göstərilə bilər. Burada f - kvazielastikli qüvvə əmsalı (harmonik rəqslər üçün $f = \bar{f}x$); g və h anharmoniklik əmsallıdır. (5.87)-yə ikinci hədd qarşılıqlı itələnmənin anharmonikliyini, üçüncü hədd isə

böyük amplitudlarda rəqslərin «yumşalmasını» xarakterizə edir. x -in kiçik qiymətlərində ikinci və üçüncü hədləri birinci həddə nisbətən nəzərə almamaq olar. Belə halda rəqslər harmonik rəqslər alırlar. Əksinə, x -in böyük qiymətlərində bu hədlər əhəmiyyətli rol oynayırlar və rəqslər anharmonik rəqslər olurlar. Bolsman paylanmasıdan istifadə edərək atomların tarazlıqdan uzaqlaşmasının orta qiymətini hesablamaq olar:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-U(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(x)/kT} dx} \quad (5.88)$$

x -in kiçik qiymətlərində (anharmoniklik kiçik olduqda) onun orta qiyməti üçün

$$x = \frac{3kTg}{4f^2} = \varepsilon_T \quad (5.89)$$

ifadəsini alırıq. Burada ε_T - istidən genişlənmədir. Xətti genişlənmə əmsalını α ilə işarə etsək, həcmli genişlənmə əmsalı $\beta = 3\alpha$ üçün

$$\beta = \frac{3gk}{4f^2} \quad (5.90)$$

ifadəsini alırıq. Anharmonik olmadıqda ($g=0$) istidən genişlənmə əmsalı sıfıra bərabər olur ($\beta=0$), tarazlıq halında bərk cismin qəfəsini təşkil edən atomlar elə rəqslər edirlər və bərk cisim elə həcm tutur ki, onun sərbəst enerjisi minimum qiymət alır. Temperatur artıqda rəqslərin amplitudu və \bar{x} böyük və bərk cisim elə həcm tutur ki, (anharmonik hədlərin hesabına) onun

sərbəst enerjisi minimum qiymət almır. Bunun nəticəsində bərk cisim həcmi (ölçülərini) elə dəyişir ki, sərbəst enerjinin minimum qiymətinə uyğun gəlsin.

Həcmi genişlənmə əmsalı $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ bərk cismin

hal tənliyinin parametrləri ilə sıx əlaqədardır. Həcmi istidən genişlənmə əmsalını hesablamaq üçün onun hərtərəfli sıxmanın izotermik moduluna (K_T) hasilinə baxaq

$$\beta_1 K_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] \quad (5.91)$$

burada $P = - \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T$ - təzyiqdır, $G = u - TS$ ilə sərbəst enerjidir.

Təzyiqin və sərbəst enerjinin qiymətlərindən istifadə etsək (5.91)

$$\beta K_T = \frac{\partial^2 G}{\partial V \partial T} \quad (5.92)$$

şəklinə düşər. Sərbəst enerjinin temperaturdan asılı hissəsinin qəfəsin rəqsləri ilə müəyyən olunduğunu qəbul etsək.

$$G = u_0 + \sum_i \ln \{ 1 - \exp[-hv_i / (kT)] \} \quad (5.93)$$

yaza bilərik. Burada u_0 - sıfır rəqslər enerjisi ilə daxili enerjinin istiliklə əlaqədar olmayan qiymətinin cəmidir. Bir sıra ri-yazı əməliyyatlar apararaq həcmi istidən genişlənmə əmsalı üçün Qrüneyn tənliyinin

$$\beta = \gamma \frac{C_v}{VK_T} \quad (5.94)$$

ifadəsini alırıq. Burada γ – Qrüneyzen parametridir. (5.94)-dən görüldüyü kimi həcmnin istidən genişlənmə əmsalı istilik tutumu ilə düz mütənasibdir və $T=0$ -un $C_v=0$ olduğu üçün $\beta=0$ olur. Bu nəticə termodinami-kanın üçüncü qanununa uyğundur. Qrüneyzen parametri bərk cismin həcmi ilə normal rəqslərin tezlikləri (ν) arasındakı münasibəti göstərir:

$$\gamma_i = -\frac{V}{\nu_i} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial V} \right)_T = -\frac{d \ln \nu}{d \ln V} \quad (5.95)$$

Bir çox hallardan hesab olunur ki, bütün γ_i -lər bir-birinə bərabərdir. Bu o deməkdir ki, həcmnin dəyişməsi bütün rəqslər üçün tezliklərin nisbi dəyişməsi eynidir. Bu parametrin hesablanmış orta qiymətindən məlum olmuşdur ki, kiçik temperaturlarda ($T \ll \theta$), yəni qəfəsdə yalnız uzun akustik dalğalar həyəcanlandıqda (bərk cismə səlt mühit kimi baxmaq mümkün olduqda) parametri Debay xarakteristik temperaturu ilə

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta}{d \ln V} = -\frac{V}{\theta} \frac{d \theta}{d V} \quad (5.96)$$

münasibəti ilə əlaqədardır. (5.90)-dan görünür ki, Qrüneyzen parametri həcmnin dəyişməsinin Debay temperaturuna təsirini xarakterizə edir.

b) Amorf polimerlərin istidən genişlənməsi.

Bəzi hallarda hesab olunur ki, amorf polimerlər iki

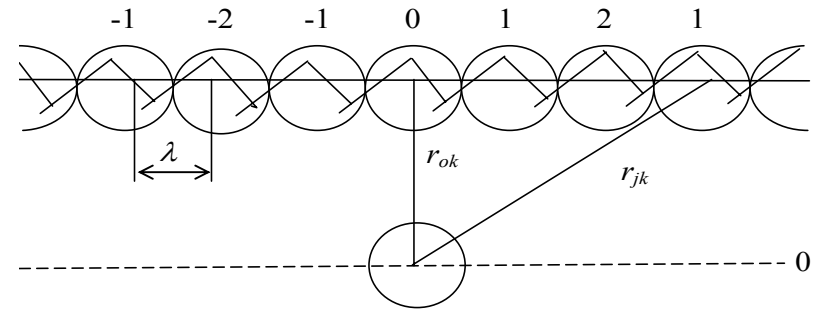
istidən genişlənmə əmsalına malikdir: 1) β_g – temperaturundan asılı olmayan ($T < T_m$ temperatur oblastında); 2) β_T – temperaturundan zəif asılı olan ($T < T_g$ temperatur oblastında). Boyer və Simxlə görə onların fərqi

$$(\beta_T - \beta_g) T_g = \Delta \beta \cdot T_g = K \quad (5.97)$$

kimi ifadə olunur. Burada K – sərbəst həcm payına xarakterizə edir. Müəyyən edilmişdir ki, $T < T_g$ oblastında nəzərə çarpacaq molekulyar hərəkətlər olmadığı hal üçün K – təqribən 0,113 qiymətini alır. Lakin bəzi polimerlər üçün Simx-Boyer qaydası (5.97) ödənmir və K yan zəncirin uzunluğu artıqca azalır. Bu $T < T_g$ oblastında yan qrupların intensiv hərəkətləri ilə əlaqədardır.

Lakin təcrübələr göstərir ki, polimerlərin termik genişlənmə əmsalları həm $T < T_g$, həm də $T > T_g$ oblastlarında temperaturdan asılıdır və hətta maye helium temperaturlarında belə bu əmsallar temperaturdan asılı olaraq $T \rightarrow 0$ olduqda sıfıra yaxınlaşırlar.

Amorf polimerlərin istidən genişlənməsini təsvir

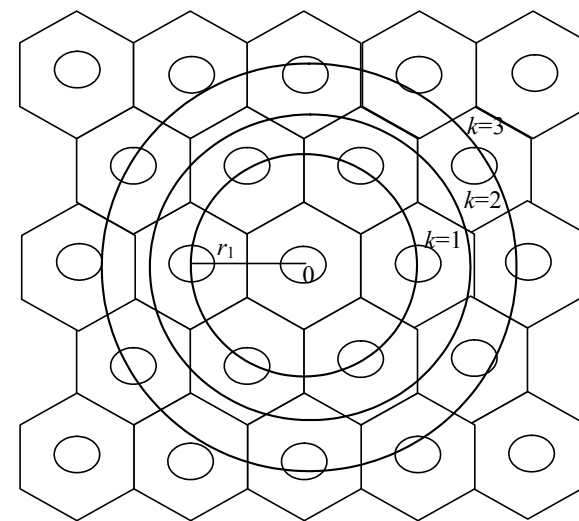


Şəkil 5.2.

etmək üçün İşınabe və İşikava təsəvvürlərindən istifadə etmişlər. Onlar hesab etmişlər ki, amorf halında polimer zəncirləri ya 6 koordinasiya ədədinə malik heksahonal ya da 4 koordinasiya ədədinə malik tetraqonal yaradırlar. Daha sonra qəbul etmişlər ki, müxtəlif zəncirlərin təkrar olunan struktur vahidləri arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədar olan dispersiya qüvvələri sahələri asimmetrikdirlər. Belə halda tam potensial enerji hər bir polimer zəncirinin məxsusi enerjisi müstəsna olmaqla bütün qəfəs boyu cüt-cüt qarşılıqlı təsirlərin potensial enerjilərinin cəmi kimi tapılmışdır. Belə yanaşmaq praktiki olaraq Eynşteynin bərk cisim modelinin analoqudur və Van-der-Vaals həcmnin vacib rolunu nəzərə almaqla amorf polimerlərin termodinamik xassələrini təsvir etməyə imkan verir. Bu nəzəriyyənin bəzi məqamlarını diqqət yetirək. Amorf polimerlərdə yaxın nizamlılıq olduğundan (bəzən də uzaq nizamlı oblastlar olduğundan) nəzəriyyədə təsəvvür olunur ki, polimer zəncirlərinin təkrar olunan struktur vahidləri müəyyən məsafədə bir-birilərinə paralel düzülür, trans-konformasiyada olurlar və heksahonal qəfəs yaradırlar (şəkil 5.2.).

Şəkildə λ - zəncir boru qonşu mərkəzlər arasındakı məsafə, r_{ok} - qonşu zəncirlərin ən yaxşı qüvvə mərkəzləri arasındakı məsafə, r_{jk} - koordinat başlanğıcında yerləşən qüvvə mərkəzi ilə k örtüyündəki j mərkəzi arasındakı məsafə. Daha sonra hesab olunur ki, polimer N homogen n -ölçülü zəncirlərdən ibarət birləşən sistemdir və hər bir zəncirə n qüvvə mərkəzləri toplusu kimi baxıla bilər.

Hər bir belə mərkəzin hərəkəti zəncirlərin oxuna perpendikulyar müstəvidə baş verir. Polimer zəncirlərinin təşkil olunmuş belə heksogenal qəfəsin ən kəsiyi 5.3-cü şəkildə göstərilmişdir və bu en kəsikdə yuvacıların və örtüklərin vəziyyətləri dəqiq müəyyən edilmişdir.



Şəkil 5.2.

Bir yuvacığın həcmi $\theta = \lambda \cdot \gamma r_{ok}^2$ - ifadəsinə bərabərdir; burada λ - iki qonşu zəncirin qüvvə mərkəzi arasındakı məsafə; r_{ok} - iki qonşu zəncirin ən yaxın qüvvə mərkəzləri arasındakı məsafə, γ - heksahonal qəfəs üçün 0,866, tetraqonal qəfəs üçün isə vahidə bərabər olan həndəsi faktordur.

Biri koordinat başlanğıcında digəri isə (j - mərkəz) k -cı örtükdə yerləşən iki qüvvə mərkəzləri arasındakı potensial enerji Lenard-Cons tip potensialla

göstərilə bilər:

$$\varphi_{jk} = \varepsilon^* f_{jk} \left[\left(\frac{r^*}{r_{jk}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{jk}} \right)^6 \right] \quad (5.98)$$

Burada r^* və ε^* – məsafəni və enerjini xarakterizə edən parametrlərdir, f_{jk} faktoru cüt-cüt qarşılıq təsirlərdə dispersiya qüvvələri sahələrinin asimetriyasını nəzərə alan kəmiyyətdir.

f_{jk} üçün Londonun dispersiya qüvvələrinin bucaqdan asılılığı ifadəsindən alınan yaxınlaşmada

$$f_{jk} = 1 - 2kP_{jk} + k^2(5P_{jk} - 1) \quad (5.99)$$

şəklində olur. Burada P_{jk} və k

$$P_{jk} = \frac{3r_k^2}{2r_{jk}^2} - 1 \quad (5.100)$$

$$k = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{3\alpha} \quad (5.101)$$

qiymətlərini alır. Burada α_{\parallel} və α_{\perp} nöqtəvi mərkəzlərin zəncirin oxuna paralel və perpendikulyar istiqamətlərdə poliarizəlmə; α – poliarazədmənin orta qiymətidir; r_{ok} – verilmiş nöqtəvi mərkəzlə k -cı zəncir arasındakı ən kiçik məsafədir.

Cüt-cüt qarşılıqlı təsirlərin additiv olduğunu qəbul edərək və zəncirdaxili qarşılıqlı təsirləri nəzərə alması qəfəsin enerjisini (ϕ) aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\phi = \frac{Nn\varepsilon^*}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} n_k f_{jk} \left[\left(\frac{r^*}{r_{jk}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{jk}} \right)^6 \right] \quad (5.102)$$

burada $r_{jk}^2 = r_k^2 + (j \cdot \lambda)^2$. (5.102)-də cəmlənmə $r_k > 2\lambda$ halı üçün aparıldığından

$$\phi = \frac{Nnz\varepsilon^* r^*}{2\lambda} \left[A\xi \left(\frac{V^*}{V} \right)^{11/12} - B\xi \left(\frac{V^*}{V} \right)^{5/2} \right] \quad (5.103)$$

olar.

Burada V^* xarakteristik həcmi ifadəsi ilə, A , B sabitləri və z –koordinasiya ədədi uyğun olaraq, heksohonal qəfəs üçün $A=0,775$; $B=2,654$, $z=6$, tetraqonal qəfəs üçün isə $A=0,791$; $B=3,063$, $z=4$ qiymətlərini alır.

ξ və λ parametrləri

$$\xi = 1 - 0,751k + 0,878k^2 \quad (5.104)$$

$$\eta = 1 - 0,502k + 0,255k^2 \quad (5.105)$$

ifadələrindən tapılır.

Polimer zəncirinin bir-birlərindən asılı olmayaraq hərəkət edən q struktur vahidindən təşkil olunduğunu qəbul etməklə, bu cür kinetik vahidin potensial enerji üçün $u(0) = 2\phi/Nq$ ifadəsi alınmışdır. Qeyd edək ki, potensial enerjini hesablayarkən yalnız bir-birinə çox yaxın olan zəncirlər nəzərə alınır. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq polimer üçün aşağıdakı hal tənliyi alınmışdır:

$$\frac{PV}{T} s \left[1 - 0,831 \left(\frac{\xi}{\eta} \right)^{1/6} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{1/2} \right]^{-1} + \frac{z\varepsilon^* r^*}{2\lambda kT} \left[A' \xi \left(\frac{V^*}{V} \right)^{1/2} - B' \eta \left(\frac{V^*}{V} \right)^{5/2} \right] \quad (5.106)$$

Burada heksaqonal qəfəs üçün $A'=4,263$, $B'=6,635$ qiymətləri, tetraqonal qəfəs üçün isə $A'=4,351$, $B'=7,658$ qiymətlərini alırlar, $s=q/n$ - zəncirin mütəfəkkirliyini xarakterizə edir.

Əgər nöqtəvi mərkəz σ rabitəyə malikdirsə, onda $s_0 = s/\sigma = q/n\sigma$ parametri daxil edilir. Sərt molekullar üçün $s_0 = 0$, çox mütəhərrik molekullar üçün isə $s_0 = 1$ olur. Aşağıdakı kimi təyin olunan gətirilmiş temperatur (T), həcm (\tilde{V}) və təzyiq (\tilde{P}) daxil etsək,

$$\tilde{T} = \frac{2s\lambda kT}{z\varepsilon^* r^*}; \tilde{V} = \frac{V}{V^*}; \tilde{P} = \frac{2\lambda V^* P}{z\varepsilon^* r^*} \quad (5.107)$$

hal tənliyi üçün

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - 0,831 \left(\frac{\xi}{\eta} \right)^{1/6} (\tilde{V})^{-1/2} \right]^{-1} + \left[A' \xi \tilde{V}^{-11/12} - B' \eta \tilde{V}^{-5/2} \right] \tilde{T}^{-1} \quad (5.108)$$

alırıq. Atmosfer təzyiqində (5.108) tənliyinin sol tərəfi sağ tərəfindən hədlərinə nisbətən çox kiçik olduğundan, onu nəzərə almamaq olar. Onda $\eta=1$; $\xi=1$ qəbul edərək təqribən

$$\tilde{T} = - \left[1 - 0,831 \tilde{V}^{-1/2} (\tilde{V})^{-1/2} \right] \left[A' \tilde{V}^{-11/12} - B' \tilde{V}^{-5/2} \right] \quad (5.109)$$

alırıq. (5.109) tənliyi atmosfer təzyiqində Van-der-Vaals həcmi ilə temperatur arasındakı münasibəti göstərir.

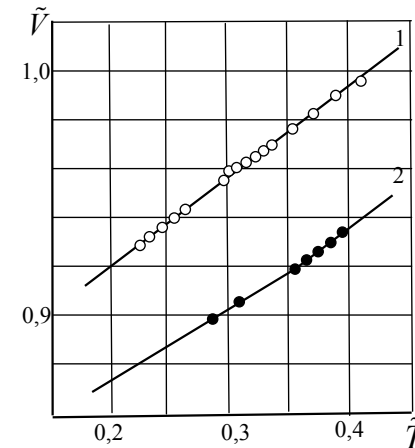
İstidən genişlənmə əmsalını (β), (5.109) tənliyini temperatura görə diferensiallaşmaqla almaq olar:

$$\frac{1}{\tilde{\beta}} = \left[5,54 A' \tilde{V}^{-11/2} - 2,5 B' \tilde{V}^{-5/2} \right] - 2,493 \left[2A' \tilde{V}^{-6} - B' \tilde{V}^{-3} \right] \quad (5.110)$$

Burada $\tilde{\beta}$ - gətirilmiş termik genişlənmə əmsalıdır.

$$\tilde{\beta} = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{T}} \right) = \frac{z(1-f_0)\varepsilon^* r^*}{2s\lambda k} \beta \quad (5.111)$$

(5.111) düsturda f_0 kəmiyyəti nisbi sərbəst həcmi xarakterizə edir.



Şəkil 5.4.

Beləliklə, r^* , ε^* və z molekulyar parametrlər məlum olarsa, müşəvari halda olan amorf polimerlərin termodinamik xassələri (5.107) və (5.108) tənlikləri ilə təsvir oluna bilərlər. ε^* və r^* kəmiyyətlərinin qiymətləri təcrübədən hesablama bilərlər.

Bəzi amorf polimerlər üçün molekulyar parametrlərin qiymətləri cədvəl 5.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.1

Polimer	$r^*, \frac{0}{A}$	s_0	$\varepsilon^*/k, K$	Qəfəsin növü
Polistirol	9,03	0,81	184,2	Heksaqonal
Polimetilmetakrilat	7,89	0,66	229,2	Tetraqonal
Polivinilxlorid	6,11	0,34	134,9	Heksaqonal

Qeyd edək ki, bəzi amorf polimerlər üçün aparılmış nəzəri hesablamaların alınan nəticələr təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşür (şəkil 5.4).

c) Kristallik polimerlərin istidən genişlənməsi.

Aydınır ki, kristallik polimerin istidən genişlənmə əmsalı temperaturdan və həcmdən asılı olmaqla yanaşı onun kristallaşma dərəcəsiindən də asılı olacaqdır. Qismən kristallaşmış sabit temperaturda məxsusi həcmi (V) kristallik oblastın məxsusi həcmi (V_1) ilə amorf oblastın məxsusi həcmi (V_r) xətti kombinasiyası kimi göstərmək olar

$$V = \lambda V_1 + (1 - \lambda) V_2 \quad (5.112)$$

Burada λ - «çəki» və ya «kütlə» kristallaşma dərəcəsidir, $\lambda = m_1/m$ (m_1 - kristallik oblastların ümumi kütləsi, m - bütün nümunənin kütləsidir). (5.112) tənliyinin hər iki tərəfini tam kristallik polimerin $P=0$ və $T=0$ K olduqdakı məxsusi həcminə (V_1^0) bölsək və

$$x = \frac{V}{V_1^0}; x_1 = \frac{V_1}{V_1^0}; x_2 = \frac{V_2}{V_1^0} \quad (5.113)$$

ölçüsüz parametrlər daxil etsək (5.112),

$$x = \lambda x_1 + (1 - \lambda) x_2 \quad (5.114)$$

şəklində düşər. Bu halda termik genişlənmə əmsalı

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p \quad (5.115)$$

olar. Bunu nəzərə alsaq (5.114), tənliyi

$$\beta = [\lambda X_1 \beta_1 + (1 - \lambda) X_2 \beta_2] / X \quad (5.116)$$

kimi yazılı bilər. Burada 1 və 2 indeksləri uyğun olaraq polimerin kristallik və amorf oblastlarına aiddir:

$$\beta_1 = \frac{1}{X_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial T} \right)_p; \beta_2 = \frac{1}{X_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_p \quad (5.117)$$

β_1, β_2, X_1 və X_2 - parametrləri məlum olarsa və $\lambda = const$ qəbul etməklə (5.117)-dən β -nı hesablamaq olar. Polietilenin tam kristallik və tam amorf fazaları üçün məlum hal tənliklərindən istifadə etməklə β_1, β_2, X_1 və X_2 - parametrlərini hesablamaq olar.

Polietilenin hər iki fazası üçün

$$P(X, T) = P_0(X) + g(X)T \quad (5.118)$$

tipli tənliklər yazmaq olar. Burada $P_0(X)$ – $T=0$ K-də təzyiq, $g(X)T$ isə verilmiş həcmdə və temperaturun P_T təzyiqinə verilən termin paydır.

(5.118)-dəki funksiyaların forması amorf və kristallik oblastların arasındakı münasibətdən asılıdır $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_X = \beta B_T$, burada $B_T = -X \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_T$ olduğundan

(5.118)-dən

$$\beta = P_T / (TB_T) \quad (5.119)$$

alarlıq. Qeyd edək ki, kristallik polimerlərin termodinamik xassələrini təsvir etmək üçün digər metodlarda mövcuddur.

VI Fəsil Məhlullar

GİRİŞ

Əgər verilmiş sistem bir neçə cisimdən ibarətdirsə və onlardan birinin miqdarı digərlərin miqdarlarından çoxdursa belə qarışıqdan ibarət olan sistemə məhlul deyilir. Miqdarı çox olan komponentə həlledici, digərlərinə isə həll olanlar deyilir. Bu termin cisimlərin istənilən aqreqat halına, yəni qaz, maye və bərk halına aid edilə bilər. Məhlulların əmələ gəlmə prosesi başqa sözlə bir cismin başqa cisimdə həll olması onların atom, molekul və ionlarının digər cisim hissəcikləri arasında sadəcə paylanması olmayıb, əksər hallarda müxtəlif fiziki və kimyəvi xarakterli qarşılıqlı təsirlərlə bağlıdır. Məhlulun təmiz halda alınə bilən tərkib hissələri onun komponentləri adlanır. Əgər məhlulun komponentlərindən biri maye, qalanları qaz və bərk cisimlədirsə, belə hallarda həlledici maye qəbul olunur. Məhlulların halını xarakterizə edən parametrlərdən biri, temperatur və təzyiqlə yanaşı, onun konsentrasiyasıdır (qatılığıdır). Məhlulun konsentrasiyası onun komponentlərinin nisbi miqdarlarını xarakterizə edir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, hər bir elmi termin (anlayış) əsasən, problemin bəzi spesifik xüsusiyyətlərini əks etdirdiyindən müəyyən mənada məhdud və şərtidir. Bu, elə məhlullara da aid edilə bilər. Doğrudan da birkomponentli sistemlərə baxdıqda onun izotop tərkibini nəzərə almırlar. Əgər biz bunu nəzərə alsaq, onda təbiətdə rast gəldiyimiz bütün birkomponentli sistemlər də praktiki olaraq məhluldurlar. Məsələn, arqon qazı ^{36}Ar və ^{38}Ar izotoplarının ^{40}Ar

izotopunda duru məhluludur.

Məhlullar haqqında elm təbiətşünaslığın ən qədim sahələrindən biri olmuşdur. Hətta qədim əlkimyaçılar belə hesab edirdilər ki, əgər cisimlər bir-birində həll olmayıblarsa onlar bir-birinə təsir etmirlər.

Bu fikir, demək olar ki, müəyyən məhdudlaşma ilə hal-hazırda da öz aktuallığını itirməmişdir. Məhlulların nəzəriyyəsi onlarda gedən proseslərin mexanizmini öyrənir. Məhlulların nəzəriyyəsi qeyri-üzvi kimyanın, fizikanın, üzvi kimyanın, molekulyar fizikanın, kimyəvi termodinamikanın, polimerlər haqqında və s. elmlərin formalaşması ilə sıx bağlıdır. Məhlulların molekulyar nəzəriyyəsi tərkibi, konformasiyası və həyəcanlanma halı ilə fərqlənən müxtəlif hissəciklər (atomlar, ionlar, molekullar, molekullardan ibarət olan birləşmələr və s.) arasında mövcud olan əlaqələri-güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirdən məlum molekullararası zəif qarşılıqlı təsirlərə qədər olan qarşılıqlı təsirləri öyrənir.

§6.1. Məhlulların konsentrasiyasını ifadə etmək üsulları

Qeyd etdiyimiz kimi, məhlulun halını həm keyfiyyətə (hansı komponentlərdən təşkil olunub), həm də kəmiyyətə (komponentlərin məhlulda miqdarı) xarakterizə edən vacib parametr konsentrasiyadır. Konsentrasiyanı kəmiyyətə ifadə etmək üçün bir çox üsullar mövcuddur. Məhlulun tərkibini ifadə etmək üçün qəbul olunmuş metodlardan biri komponentin məhlulda çəki payının və kütlə faizinin tapılmasıdır. Hər hansı i -ci komponentinin məhluldakı C_i çəki payı

$$C_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_N} \quad (6.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada g_1, g_2, g_n -uyğun komponentlərin qramlarla, kiloqramlar və s. çəki vahidləri ilə ifadə olunmuş miqdarları, N -komponentlərin sayıdır. Çəki payı komponentin 1 q məhlulda olan qramlarla miqdarıdır. Çəki faizi isə $100C_i$ -yə bərabərdir.

Məhlulların xassələrindəki qanunauyğunluqları daha aydın göstərmək üçün komponentin konsentrasiyasını mol payları ilə də xarakterizə edirlər. Verilmiş komponentinin mol payı N_i bu komponentin mollarının sayının (n_i) məhluldakı bütün komponentlərin mollarının sayının cəminə nisbətində bərabər olur.

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N} \quad (6.2)$$

İdeal qazlar üçün mol payı komponentlərin parsial təzyiqləri (P_1, P_2, P_3, P_N) və tam təzyiqlə (P) ifadə oluna bilər

$$N_i = \frac{P_i}{P_1 + P_2 + \dots + P_N} = \frac{P_i}{P} \quad (6.3)$$

Mol payını bəzən molyar pay və ya molekulyar pay da adlandırırlar. Mol faizi $100 N_i$ -yə bərabərdir.

Bəzi hallarda, məhlulun komponentləri mayelər olduqda və məhlullar qaz qarışıqlarından ibarət olduqda konsentrasiyanı həcm payı ilə ifadə edirlər. Hər hansı i komponentinin həcm payı (φ_i)

$$\varphi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_N} \quad (6.4)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada v_1, v_2, \dots, v_N - komponentlərin həcm miqdarlarıdır. Həcm faizi isə $100 \varphi_i$ -yə bərabərdir.

Bəzi hallarda məhlulda komponentin konsentrasiyasını normalılıqla-məhlulun 1 l-də həll olan maddənin qram ekvivalentlərinin sayı ilə, molyarlıqla-1l-də məhlulda həll olan maddənin mollarının sayı, molyarlıqla-1000q həlledicidə həll olan maddənin mollarının sayı ilə də ifadə edirlər. Məhlulları və ümumiyyətlə, cisimlərin bir-birlərində həllolma proseslərini tədqiq edənlərin qarşısında duran əsas sual ondan ibarətdir ki, cisimlər bir-biri ilə qarışacaqmı və ya həll olacaqlarmı? Termodinamika nöqteyi-nəzərindən bu, o deməkdir ki, komponentlərin qarışması özbaşına gedəcəkmi? Məhlulun komponentlərinin bir-birinə hərisliyi necədir? Hansı cisimlər və hansı şəraitdə bir-birlərində həll olacaqlar?

§6.2. Qazların məhlulları

Ən sadə məhlullar qaz məhlullarıdır. Əgər qaz qarışığının komponentlərinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir yoxdursa və ayrılıqda hər komponentə ideal qaz qanunlarını tətbiq etmək mümkündürsə, onda qaz məhlulu özünü ideal qaz kimi aparır. Belə qaz qarışığı əmələ gəldikdə həcm dəyişikliyi baş vermir və qaz qarışığının təzyiqi (P) onun komponentlərinin parsial təzyiqlərinin (ρ_i) cəminə bərabər olur (Dalton qanunu)

$$P = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_N \quad (6.5)$$

Qeyd edək ki, məhlulun verilmiş komponentinin par-

sial təzyiqi onun həmin temperaturda bütün qazın həcmi tutduğu zaman yaratdığı təzyiqə deyilir. Onda məhlulda komponentlərin mollarının sayını n_1, n_2, n_3, \dots ilə ($n=n_1+n_2+n_3+\dots$) işarə etsək və ideal qaz qanununun hər bir komponentə tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq verilmiş T temperaturunda və v həcmində verilmiş komponentin parsial təzyiqi üçün

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{v}; P_2 = \frac{n_2 RT}{v}; P_3 = \frac{n_3 RT}{v} \quad \text{və s.} \quad (6.6)$$

yaza bilərik. Burada R -universal qaz sabitidir. Dalton qanununa görə

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{v} = \frac{nRT}{v} \quad (6.7)$$

yaza bilərik. (6.6) və (6.7) ifadələrindən görünür ki,

$$P_1 = \frac{n_1}{n} P; P_2 = \frac{n_2}{n} P; \dots \quad (6.8)$$

yazmaq olar. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi məhlulun verilmiş komponentinin mollarının sayını ümumi molların sayına nisbəti həmin komponentin mol payı adlanır. Beləliklə, qaz məhlulunda istənilən komponentin parsial təzyiqi onun mol payı ilə tam təzyiqin hasilinə bərabərdir.

$$P_i = \frac{n_i}{n} \cdot P \quad (6.9)$$

İdeal qaz məhlulu əmələ gəldikdə həllolma istiliyi sıfıra bərabər olur və buna görə də həllolma zamanı molekulların paylanması istilik hərəkəti və diffuziya hesabına baş verir.

Məhlulun həllolma entropiyasını molekulların xaos hərəkətinə əsaslanaraq Gibbs hesablamışdır. Həllolma entropiyası qarışıqın entropiyası S_m -lə komponentlərin entropiyalarının (S_1^0 və S_2^0) cəminin fərqinə (ΔS_m) bərabərdir (1- həlledici, 2- həll olan maddə)

$$\Delta S_m = S_m - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k (\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (6.10)$$

W, W_1^0, W_2^0 - uyğun olaraq məhlulun və komponentlərin termodinamik ehtimalları və ya molekulların mümkün olan müxtəlif düzülüş saylarıdır. Məhlulun komponentlərinin molekullarının sayını N_1 və N_2 -ilə işarə etsək onda (6.10)-nu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Delta S_m = k \ln (N_1 + N_2)! - k (\ln N_1! + \ln N_2!) \quad (6.11)$$

və ya

$$\Delta S_m = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (6.12)$$

Stirlinq düsturuna görə

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N \quad (6.13)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta S_m = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (6.14)$$

alırıq. Burada $X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ $X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ komponentlərin mol paylarıdır. Onda

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (6.15)$$

olar. Bu ifadənin sağ tərəfini Avoqadro ədədinə vurub bölsək və $k \cdot N_A = R$, $\frac{N_1}{N_A}$ və $\frac{N_2}{N_A}$ -nin komponentlərin mollarının n_1 və n_2 sayı olduğunu nəzərə alsaq, iki ideal qaz qarışığının həllolma entropiyası üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) . \quad (6.16)$$

Bu ifadə iki mayenin qarışığından alınmış məhlulun həllolma entropiyasını da hesablamaq üçün istifadə oluna bilər. Qeyd etmək vacibdir ki, ideal qaz qarışığının U_m daxili enerjisi və H_m istilik funksiyası (entalpiyası) təmiz komponentlər üçün bu kəmiyyətlərin cəminə bərabərdir:

$$U_m = \sum_i U_i^0 \cdot n_i \quad (6.17)$$

$$H_m = \sum_i H_i^0 \cdot n_i . \quad (6.18)$$

Məhlulun S_m entropiyası təmiz komponentlərin entropiyalarının cəmindən böyük

$$S_m > \sum_i S_i^0 n_i , \quad (6.19)$$

G_m termodinamik potensialı (sərbəst Gibbs enerjisi) isə komponentlərin sərbəst Gibbs enerjilərinin cəmindən kiçik olur

$$G_m < \sum_i G_i^0 n_i . \quad (6.20)$$

(6.19) və (6.20) şərtləri qarışığın əmələ gəlməsi,

yəni prosesin özbaşına getməsi şərtləridir.

Sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişmələri məlum olduğu kimi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.21)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar.

Məhlulun komponentləri təmiz halda ideal qaz qanunlarına tabe olmadıqda, sözsüz ki, ümumi halda qaz qarışığı da ideal qaz qanunlarına tabe olmur. Lakin qarışığın (məhlulun) kimyəvi tərkibi və xarakterindən asılı olaraq məhlulda qarşılıqlı təsir olduğu halda ideal hal üçün aldığımız ifadələr bəzi hallarda özünü doğruldur.

İndi isə yenidən həllolma proseslərinin termodinamik şərtlərinə qayıdaq. Termodinamika sistemin yalnız başlanğıc və son hallarını nəzərə aldığına görə həllolma prosesinin təbiəti və mexanizmi haqqında tam təsəvvür yaratmır. Bu təsəvvürlər məhlulların mexaniki və molekulyar–kinetik xassələrini izah etmək və əvvəlcədən görmək üçün çox vacibdir. Bu mənada statistik metodun əvəzi yoxdur. Lakin statistik metodun məhsuldarlığı hesablamalar üçün seçilmiş modellərdən və yaxınlaşmalardan çox asılıdır və bir çox hallarda onun tətbiqini məhdudlaşdırır.

Termodinamikaya görə məhlulun aqreqat halından asılı olmayaraq sabit təzyiqdə və temperaturda gedən proseslərin (həllolma məhz bu şəraitdə baş verir) özbaşına getməsi Gibbs sərbəst enerjisinin (termodinamik potensialın) azalması ilə müşayiət olunur, yəni bu kəmiyyətin sistemin son halındakı qiyməti başlanğıc halındakı qiymətindən kiçik olmalıdır. Beləliklə, məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi komponentlərin sərbəst enerjilərinin cəmindən kiçik olmalıdır:

$$G_{\text{мяш}} < \sum_i G_i^0 \cdot n_i \quad .$$

(6.22)

Burada G_i^0 – i -komponentinin bir molunun sərbəst enerjisi və n_i həmin komponentin məhluldakı mollarının sayıdır. Bu iki kəmiyyətin fərqi $\Delta G_m = G_{\text{мяш}} - \sum G_i^0 n_i$ həllolmanın sərbəst enerjisi adlanır və öz-özünə həllolma zamanı bu kəmiyyət mənfi qiymət alır $\Delta G_m < 0$.

Prosesin istiqamətlənmə dərəcəsi eyni zamanda i -ci komponentin parsial molyar sərbəst enerjisinin və ya kimyəvi potensialının dəyişməsi ilə də xarakterizə oluna bilər.

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_i}$$

(6.23)

Hər hansı komponentin məhluldakı kimyəvi potensialı (μ_i) onun həllolmadan əvvəlki kimyəvi potensialından (μ_i^0) kiçik olmalıdır:

$$\mu_i < \mu_i^0$$

(6.24)

və ya

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta \mu_i < 0 \quad .$$

(6.25)

ΔG və $\Delta \mu_i$ kəmiyyətlərinin mütləq qiymətləri böyük olduqda komponentlərin bir-birlərinə hərisliyi də böyük olur, qarşılıqlı təsir güclü olur və həllolma prosesi gədir. Komponentlərin bir-birinə hərisliyini eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyəti kimi də qəbul etmək olar. $|\Delta G|$ və $|\Delta \mu|$ böyük olduqca komponentlərin bir-birinə hərisliyi böyük olur və həlledicinin termodinamik

keyfiyyəti yaxşılaşır. Bu cür həlledici yaxşı həlledici hesab olunur.

§6.3. Maye məhlullar

Maye məhlullar tərkib müxtəlifliyinə görə praktikada daha çox rast gəlindiyindən onların öyrənilməsinə çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Mendeleyev ilk dəfə göstərmişdir ki, maye məhlulların xassələrinin formalaşmasında komponentlər arasındakı bütün qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) əhəmiyyətli rol oynayır. Həllolmanı əyani olaraq keyfiyyətcə aşağıdakı kimi göstərmək olar. Həllolma prosesi bir molekulu 1 cisminin kondensə olunmuş fazasından qoparıb 2 cisminin kondensə olunmuş fazasına daxil olması deməkdir. Bu zaman həllolmanın enerji effekti ΔE

$$\Delta E = E_{11} + E_{22} - 2E_{12}$$

(6.26)

olar. Burada E_{11} və E_{22} -uyğun olaraq 1 və 2 cisminin öz molekullarının qarşılıqlı təsir enerjisi, E_{12} -isə 1 cisminin molekulları ilə 2 cisminin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisidir. Həllolma ΔE -nin yalnız mənfi və çox kiçik müsbət qiymətlərində baş verə bilər. İkinci halda, yəni ΔE -nin kiçik müsbət qiymətlərində həllolma entropiya faktoru hesabına, yəni molekulların diffuziya etmək meyli hesabına baş verir. Bu zaman diffuziya molekullararası qüvvələrin yaratdığı enerji çəpərinin (səddini) aşmağa imkan verir. Bu proses həllolan və həlledicinin molekulları oxşar olduğu halda (məs. polyarlıqlarına görə) baş verir.

Əgər hər iki komponentin polyarlığı kiçikdirsə

(məs., benzol və toluol) və onların qarşılıqlı təsiri eyni xarakterlidirə (məsələn, dispers qarşılıqlı təsirlədirsə) E_{11} , E_{22} və E_{12} -kiçikdirlər və bir-birinə yaxındırlar. Ona görə də ΔE kiçikdir. Belə halda həm toluolun molekulunu qırmaq, (E_{22} -enerjisi sərf olunub), həm də E_{11} -enerjisi sərf olunub benzolda ona yer boşaltmaq eyni dərəcədə asan olur. Bu zaman mayelərin qarışması molekulların diffuziyası və ya istilik enerjisi hesabına baş verir.

Əgər hər iki maye polyardırlarsa (su və qlikol) bu zaman E_{12} , E_{11} və E_{22} -nin böyük qiymətlərinə yaxındır və yenə də həllolma mexanizmi əvvəlki kimi olur.

Lakin qeyri-polyar mayelərin suda həllolma qabiliyyəti çox kiçik olur. Bu zaman toluolun molekulunu qoparmaq asandır (E_{22} kiçikdir). Lakin bu molekul üçün suda yer yaratmaq çətindir, çünki toluolla suyun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir (E_{12}) kiçikdir, su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir (E_{11}) isə böyükdür. İstilik enerjisi bu çəpəri aşmağa kifayət etmir. Beləliklə, dediklərimizdən belə qənaətə gəlmək olar ki, oxşar molekulları olan cisimlər bir-birlərində yaxşı həll olurlar.

Öz strukturuna görə ən sadə məhlullar ideal məhlullara yaxınlaşırlar. Bu cür məhlulların molekulları arasında heç bir qarşılıqlı təsir olmur və onlar həm də tamamilə nizamsız paylanırlar. İdeal məhlullar əmələ gəldikdə heç bir istilik effekti olmur, yəni entalpiyasının dəyişməsi ($\Delta H=0$) sıfıra bərabər olur. Məhlulun ideal olması üçün ikinci şərt onun həllolma parsial sərbəst enerjisinin dəyişməsinin və həllolma entropiyasının dəyişməsinin istənilən təzyiqlik və temperaturda qiymətləri aşağıdakı kimi olmasıdır:

$$\Delta G_m = RT[\ln(n_1) + \ln(n_2)] \quad (6.27)$$

$$\Delta S_m = -R[\ln(n_1) + \ln(n_2)]. \quad (6.28)$$

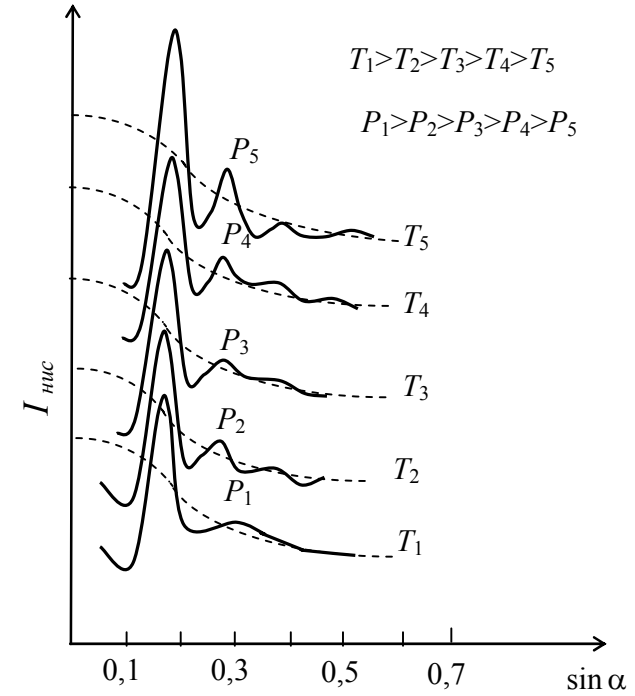
Burada R -universal qaz sabiti, T - temperatur, n_1 və n_2 komponentlərin mol paylarıdır. Lakin aydındır ki, ideal məhlullara yalnız yaxınlaşmaq olar və əksər məhlullarda komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) mövcuddur. Məhlulların öyrənilməsi üçün əsasən fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə olunur. Fiziki-kimyəvi metodlarda məhlulların xassələri, tərkibi və əmələ gəlmə şəraitləri arasındakı asılılıqlar öyrənilir və bu asılılıqlar hal diaqramları şəklində qrafik təsvir edilir. Məhlulların daxili quruluşunu öyrənmək üçün son zamanlar spektroskopik metodlar (İQ, UB, rentqen şüalarının səpilməsi, NMR, EPR və s.) tətbiq olunur. Məhlulun xassələrinin komponentlərin miqdarından asılılığı əksər hallarda çox mürəkkəb olur. Yalnız çox durulmuş məhlul üçün, yəni həll olan maddələrin molekullarının bir-birindən uzaq məsafələrdə olduğu halda (qarşılıqlı təsirlərin olmadığı və ya cüzi olduğu halda) kəmiyyət nəzəriyyəsini qurmaq mümkün olmuşdur. Maye məhlulların tam amorf fazaya malik olmaları, yəni onların molekullarının qazlarda olduğu kimi tam xaotik yerləşmələri haqqındakı təsəvvürlər artıq köhnəlmişdir.

İşığın və rentgen şüalarının məhluldan səpilməsinin tədqiqi göstərir ki, maye məhlullarda kristallik quruluş elementlərinin təzahürü vardır və bu mənada onlar bərk kristallarla qazlar arasında aralıq yer tuturlar. Maye məhlulları qızdırdıqda onların qazlarla oxşarlığı artır, kristallarla oxşarlığı isə azalır. Məlum olduğu kimi,

cisimlərdən səpilən rentgen şüalarının intensivliyi səpilmə bucağından, düşən şüa ilə səpilən şüa arasındakı bucaqdan asılıdır. Bu asılılıq qazlarda ekstremumsuz kəsilməz əyri ilə xarakterizə olunur. Belə asılılıq ayrı-ayrı qaz molekullarının hərəkətlərinin bir-birindən asılı olmaması ilə bağlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, qazlarda yüksək təzyiqlərdə molekulası və hətta molekul daxilində atomlararası üstün məsafələr müşahidə olunur ki, bu da onlarda iki molekuldan və ya iki atomdan ibarət olan fluktuasiya xarakterli assosiatların yaranması ilə bağlı olur.

Bərk cisimlər isə rentgen şüalarını yalnız müəyyən istiqamətlərdə səpirlər. Bu cür səpilmə atomların kristal qəfəsin düyünlərində möhkəm bağlanmış halda olmaları ilə əlaqədardır və kristalın quruluşunu tam təhlil etməyə imkan verir.

Mayələrdə rentgen şüalarının səpilməsi mənzərəsi qazlarda və bərk cisimlərdə səpilmədən fərqlənir. Sadə bir atomlu maye olan maye arqondan monoxromatik rentgen şüalarının səpilmə əyrisi, yəni səpilən şüanın intensivliyinin səpilmə bucağından asılılığı müxtəlif temperaturlarda 6.1-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 6.1.

Şəkildən görüldüyü kimi, səpilmə əyrisi ekstremumlara malikdir və bərk arqondan səpilmə əyrisini yayılmış halda təkrar edir. Beləliklə, mayələrdən rentgen şüalarının səpilməsinin tədqiqi onlarda molekulların düzülüşündə yaxın nizamın olduğunu göstərir. Hər bir fiksə olunmuş molekulun yaxın ətrafındakı qonşu molekulların düzülüşü kristalda olduğu kimidir, lakin ikinci layda olan molekulların mərkəzi molekulə nəzərən düzülüş kristaldakı düzülüşdən (uzaq nizam) fərqlənir, sonrakı laylarda olan molekulların düzülüşündə isə həmin nizam tamamilə itir (şəkil 6.1). Bundan əlavə qeyd etmək lazımdır ki, kristal cisimlərdən fərqli olaraq mayələrdə göstərilən quruluş statistik xarakter daşıyır.

Molekulların nizamsız hərəkətləri nəticəsində onların arasındakı məsafələr dəyişir, bir-birlərini (müəyyən) seçilmiş istiqamətlərdə sıxışdırırlar.

Çoxatomlu molekullara malik mayelərdə rentgen şüalarının səpilməsi göstərir ki, molekulların bir-birinə nəzərən düzülüşü müəyyən dərəcədə nizamlıdır. Lakin eyni zamanda, onların qarşılıqlı oriyentasiyası tam xaotik xarakter daşıyır. Mayelərdə molekulların nizamla düzülüşü yuxarıda qeyd olunan statistik xarakteri onların (eyni zamanda qazlarda) sıxlıqlarının orta qiymətlərindən və üstün oriyentasiyalarından lokal kənara çıxmalarına gətirib çıxardır. Sıxlığın və oriyentasiyaların bu fluktuasiyaları sıxlığın böyük olduğu oblastlarda az müşahidə olunur. Məhlullarda isə bir neçə tip molekulların olması nəticəsində kristallik yaxın nizam və fluktuasiyalar daha mürəkkəb şəkil alır. Burada sıxlığın və oriyentasiyanın fluktuasiyasına konsentrasiyanın fluktuasiyası da əlavə olunur, başqa sözlə istənilən kiçik oblastlarda bu və ya digər komponentin konsentrasiyası azalır və ya artır.

Elektrolitlərin sulu məhlullarında daha mürəkkəb struktur yaranır. Elektrolitlərin ionları bir-biri ilə nisbətən zəif əlaqədə olan su molekullarının əmələ gətirdiyi qəfəsə böyük təsir göstərir. Onların ətrafında ion dipol qarşılıqlı təsir hesabına sıx hidrat örtüyü yaranır. Ayrı -ayrı ionlar suyun strukturunda ya su dipolunu əvəz edir, ya da quruluşun boşluğuna düşərək onu təhrif edir. Elektrolitlərin su məhlullarında kombinasiya səpilməsi metodu ilə tədqiqi göstərir ki, ionların suyun strukturuna təsiri temperaturun artmasının göstərdiyi təsir ilə eyni olur.

§6.4. Duru maye məhlullarda doymuş buxarın təzyiqi

Doymuş buxarın təzyiqi məhlulların vacib xassələrindən biridir. Tarazlıq halında maye məhlulun üzərində həmişə bütün komponentlərin buxarı mövcuddur. Bu buxarda komponentlərin P_i parsial təzyiqi həmin temperaturda təmiz komponentin doymuş buxarının təzyiqindən (P_i^0) kiçik olacaqdır. ($P_i < P_i^0$). Bu nəticəni buxarlanma prosesinin sadələşdirilmiş sxeminə nəzər salmaqla almaq olar. Tutaq ki, verilmiş həlledicidə hər hansı maddə çox kiçik miqdarda həll edilmişdir. Onda məhlulun vahid həcmində həlledicinin molekullarının sayı azalacaqdır. Uyğun olaraq, vahid zamanda həlledicinin mayedən buxar fazasına keçən molekullarının da sayı, yəni təzyiqi azalacaqdır. Nəticədə maye ilə buxar arasında tarazlıq buxarın daha kiçik konsentrasiyasında, yəni onun daha kiçik təzyiqində əmələ gələcəkdir. Buxarın təzyiqinin azalması həll olan maddənin konsentrasiyası böyük olduqda daha çox olacaqdır. Məhlulun hər iki komponentinin (həll olanın və həlledicinin) molekulları quruluşca yaxın olarsa onların qarşılıqlı cazibə qüvvələri təqribən eyni olar. Belə sadə sistemlərdə A komponentinin buxardakı parsial təzyiqi (P_A) onun məhluldakı mol payı (N_A) ilə düz mütənasib olur.

$$P_A = kn_A \quad (6.29)$$

$n_A = 1$ olduqda P_{A-A} komponentinin sərbəst halda buxarının təzyiqidir (P_A^0). Beləliklə, $k = P_A^0$ olur və (6.29) düsturu

$$P_A = n_A \cdot P_A^0 \quad (6.30)$$

şəklinə düşür. Həll olan B maddəsinin məhluldakı mol payını n_B ilə işarə etsək və $n_A + n_B = 1$ olduğunu nəzərə alsaq və (6.30)-da yazsaq $P_A = (1 - n_B)P_A^0$ olar. Bu ifadəni

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = n_B \quad (6.31)$$

kimi yazıla bilər. Göründüyü kimi, həlledicinin (A) doymuş buxarının təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin mol payına bərabərdir. Qeyd edək ki, P_A və P_A^0 -təzyiqləri həmin komponentin kimyəvi potensialının $\Delta\mu_A$ dəyişməsi ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır.

$$\Delta\mu_A = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (6.32)$$

İdeal məhlullar üçün bütün konsentrasiya intervalında hər bir komponentin kimyəvi potensialı onun mol payı ilə ölçülür.

$$\Delta\mu_A = RT \ln n_A \quad (6.33)$$

(6.32) və (6.33) ifadələrinin müqayisəsindən ideal məhlul üçün

$$\frac{P_A}{P_A^0} = n_A \quad (6.34)$$

alırıq.

(6.31) və (6.34) ifadələri Raul tərəfindən alınmış və Raul qanunu adlanır. Məhlul mayedən və onda həll olmuş qazdan ibarət olduqda Henri tərəfindən təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, həll olan maddənin məhlulun buxar fazasındakı parsial təzyiqi (P_2) onun məhluldakı

n mol payı ilə düz mütənasibdir.

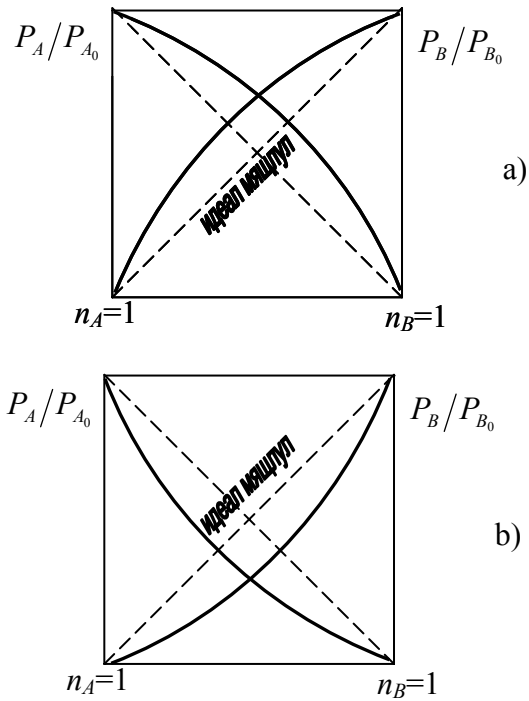
$$P_2 = k \cdot n \quad (6.35)$$

Burada n -həll olan maddənin mol payı, k -Henri əmsalıdır. İdeal məhlullar, adətən molekulların kimyəvi quruluşu və ölçüləri eyni olan maddələrin qarışığından alınır.

Bu halda həlledicinin və həll olan maddənin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər və onların ölçüləri bir-birinə yaxın olur. Məhz buna görə də onlar bir-birində həll olduqda daxili enerji, entalpiya və həcm dəyişməsi baş vermir, yəni ideal məhlulun bu xassələri komponentin həmin xassələrinin additiv cəminə bərabər olurlar. Raul qanununa tabe olmayan məhlullar ideal olmayan və ya real məhlullar adlanır. Real məhlullarda həlledicinin doymuş buxarının təzyiqi azalır, lakin bu zaman ideallıqdan kənara çıxma həm müsbət ($P_A/P_A^0 > n_A$) (şəkil 6.2, a) həm də mənfi ($P_A/P_A^0 < n_A$) olur (şəkil 6.2, b).

İdeallıqdan kənara çıxmanın mənfi olması ($P_A/P_A^0 < n_A$) verilmiş komponentin molekullarının buxarda az olması, bu isə komponentlərin molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin güclü olması deməkdir (şəkil 6.2, b).

Əgər ideallıqdan kənara çıxma müsbətdirsə (şəkil 6.2, a) onda komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı təsir zəif olur ki, bunun da nəticəsində molekullar asanlıqla buxar fazasına keçirlər.



Şəkil 6.2.

Məhlulların ideal məhlullardan kənara çıxmasının dərəcəsini xarakterizə etmək üçün iki üsuldən istifadə olunur. Birinci üsuldə real məhlulun termodinamik funksiyalarının dəyişməsi ilə ideal məhlulun uyğun funksiyalarının dəyişməsi arasındakı fərq hesablanır. Əgər real məhlul əmələ gəldikdə sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişmələrini, uyğun olaraq, G_M , H_M , S_M ilə, ideal məhlul əmələ gəldikdə baş verən dəyişmələri G_i , H_i , S_i - ilə işarə etsək, onda bu dəyişmələrin fərqləri, yəni

$$\begin{aligned} G_E &= G_M - G_i \\ H_E &= H_M - H_i \\ S_E &= S_M - S_i \end{aligned} \quad (6.36)$$

kəmiyyətləri real məhlulun xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən kənara çıxmağını xarakterizə edirlər. İdeal məhlul üçün $G_E=0$, ideallıqdan mənfi kənara çıxmalarda $G_E<0$, müsbət kənara çıxmalarda isə $G_E>0$ olur.

Lyuis tərəfindən verilmiş ikinci üsuldə isə real məhlullar üçün ödənməyən bütün termodinamik funksiyalarda mol payı əvəzinə aktivlik adlanan a_i funksiyası yazılır.

Onda (6.34) və (6.35) ifadələri

$$\Delta\mu = RT \ln a_i \quad (6.37)$$

$$\frac{P_i}{P_i^0} = a_i \quad (6.38)$$

şəklində olar. Bu kəmiyyətin (a_i) konsentrasiyadan (mol payından) fərqlənməsi dərəcəsi məhlulun ideal məhluldan kənara çıxmasını xarakterizə edir.

§6.5. Duru məhlulların bərkimə və qaynama temperaturları

Təcrübələr göstərir ki, duru məhlul təmiz həllediciyə nəzərən daha kiçik temperaturda bərkirir. Məsələn, dəniz suyu 0°C -dən aşağı temperaturda donur. Duru məhlulun bərkimə temperaturunu xarakterizə etmək üçün təmiz həlledicinin bərkimə temperaturu (T_b°) ilə

məhlulun bərkimə temperaturunun (T_m) fərqiindən (ΔT_b)

$$\Delta T_b = T_b^0 - T_b \quad (6.39)$$

istifadə olunur. Məhlulların hal diaqramlarının təhlili göstərir ki, bərkimə temperaturunun azalması buxarın təzyiqinin azalması ilə düz mütənasib olur. Bu isə o deməkdir ki, məhlulun bərkimə temperaturunun azalması həll olan maddənin məhluldakı konsentrasiyası (C) ilə düz mütənasibdir.

$$\Delta T_b = K \cdot C \quad (6.40)$$

C -məhlulun molyarlığıdır (1000q həlledicidə həll olan maddələrin mollarının sayı), K -hər bir həlledici üçün sabit olan mütənasiblik əmsalıdır. Bu əmsal krioskopik sabit adlanır. Məsələn, su üçün $K_{H_2O} = 1,859^{\circ}S$, benzol üçün isə $K_{C_6H_6} = 5,10^{\circ}S$ qiymətlərini alır.

Əgər uçucu olmayan cisim uçucu həlledicidə həll olubsa, onda belə məhlulların qaynama temperaturu (T_q) təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan (T_q^0) böyük olur. Ümumi halda qaynama temperaturunun artması məhlulun konsentrasiyası çox olduqca böyük olur və təcrübə göstərir ki, kiçik konsentrasiyalı məhlullarda bu artma ($\Delta T_q = T_q - T_q^0$) doymuş buxarın təzyiqinin azalması ilə, yəni məhlulun konsentrasiyası ilə mütənasib olur

$$\Delta T_q = E \cdot C \quad (6.41)$$

Burada mütənasiblik əmsalı E verilmiş həlledici üçün sabit olub, qaynama temperaturunun molekulyar artması

və ya ebullioskopik sabit adlanır.

§ 6.6. Osmos. Osmotik təzyiq

Deyildiyi kimi həqiqi məhlul homogen sistemdir və həll olan maddənin və həlledicinin molekulları xaosik istilik hərəkəti edərək məhlulun bütün həcmində bərabər paylanırlar. Hər bir homogen fazalı məhlulun tarazlıq halı, onun temperaturunun, təzyiqinin, konsentrasiyasının və komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazanın bütün hissələrində bərabərliyi ilə xarakterizə olunur. Məhlulun bir fazası digər fazalarla (buxar, bərk cisim) tarazlıqda olduqda isə temperatur və təzyiq sistemi təşkil edən fazaların bütün hissələrində, konsentrasiya isə hər bir fazanın bütün nöqtələrində sabit qalır.

Əgər məhlulun bir fazasının müxtəlif hissələrində və ya müxtəlif fazalarda komponentlərin kimyəvi potensialları fərqlidirsə, onda bu komponentlər öz kimyəvi potensialının azalması istiqamətində diffuziya edirlər və bu diffuziya kimyəvi potensialların sistemin müxtəlif yerlərində qiymətlərinin fərqi sıfıra bərabər olana qədər davam edir. Bu zaman hər bir fazanın daxilində bütün nöqtələrdə komponentlərin konsentrasiyası eyniləşir və müxtəlif fazalarda isə komponentlərin tarazlıq paylanması yaranır. Belə tarazlığın yaranması üçün bütün komponentlərin hər fazanın istənilən hissəsindən digər hissələrinə və bir fazadan digər fazaya sərbəst keçməsi imkanının olması lazımdır.

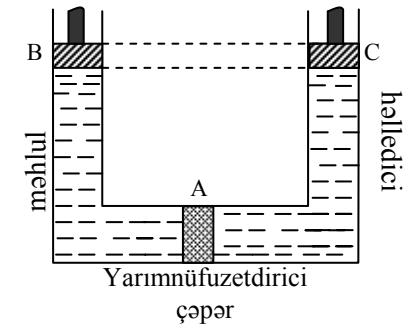
Deyilənlər aşağıdakı misalda əyani olaraq öz əksini tapır. Tutaq ki, verilmiş qabda hər hansı maddənin suda qatı məhluluna həmin maddənin suda duru məhlulu və ya təmiz su əlavə olunur. Başlangıçda maddənin və

suyun molekulları məhlulda qeyri-bərabər paylanırlar. Sonra isə maddənin molekulları diffuziya nəticəsində nizamsız hərəkət edərək qatı məhluldan duru məhlula və əksinə, duru məhluldan qatı məhlula nüfuz edirlər. Müəyyən zaman intervalında qatı məhluldan duru məhlula keçən molekulların sayı duru məhluldan qatı məhlula keçən molekulların sayından çox olur. Eləcə də su molekulları müxtəlif istiqamətlərdə hərəkət edirlər, lakin duru məhluldan (suyun miqdarı çox olan hissədən) qatı məhlula keçən su molekullarının sayı çox olur. Beləliklə, maddənin molekullarının qatı məhluldan (sistemin qatı olan hissəsindən) duru məhlula və su molekullarının isə duru məhluldan qatı məhlula istiqamətlənmiş hərəkəti baş verir. Başqa sözlə, hər maddə öz konsentrasiyası az olan istiqamətə konsentrasiyalar bərabərləşənə qədər hərəkət edir.

Belə diffuziya nəticəsində komponentlərin sistemdə (məhlulda) ilkin nizamlı paylanması onların tam nizamsız paylanması ilə əvəz olunur. Bu zaman sistemin entropiyası artır və o, özünün maksimal (tarazlıq) qiymətini aldıqda diffuziya prosesi dayanır.

Əgər konsentrasiyaları ilə fərqlənən iki məhlul və ya məhlulla təmiz həlledici bir-biri ilə komponentin biri üçün şəffaf (məsələn, həlledici molekulunun keçə biləcəyi), digəri üçün isə qeyri-şəffaf (nüfuz edə bilməyəcəyi) olan çəpər, yəni yarımnüfuzetdirici çəpər qoysaq, tamam başqa bir mənzərə müşahidə olunur (belə çəpərlərə dərinə, heyvanların və bitkilərin toxumalarını misal göstərmək olar). Dediklərimiz şəkil 6.3-də təsvir edilmişdir.

AC həcmində həlledici, AB həcmində isə hər hansı bir maddənin həmin həlledicidə məhlulu yerləşdirilmişdir. Bu həcmələr həlledicinin keçə bildiyi, həll olan maddənin isə keçə bilmədiyini çəpərlə ayrılmışlar. Əgər B və C porşenlərinə təsir edən



Şəkil 6.3.

xarici təzyiqlə (xüsusi halda, atmosfer təzyiqi) eynidirsə, onda həlledici AC həcmindən AB həcminə keçəcəkdir. Bu zaman B porşeni sözsüz ki, şaquli olaraq yuxarı hərəkət edəcəkdir. Həlledicinin özbaşına bu cür (yarımnüfuzetdirici çəpərdən) keçməsi prosesi osmos adlanır. Osmosun baş verməsinin əsas səbəbi, yuxarıda deyildiyi kimi, təmiz həlledicinin (AC həcmində) kimyəvi potensialının (μ_i^o) onun məhluldakı (AB həcmində) kimyəvi potensialından (μ_i) böyük olmasıdır $\mu_i < \mu_i^o$. Bu proses (osmos) kəmiyyətcə ($\Delta\mu = \mu_i^o - \mu_i$) fərqiindən asılı olan osmotik təzyiqlə qiymətləndirilir. Başqa sözlə, osmotik təzyiqlə həlledicini vahid səthdən məhlula keçməyə məcbur edən qüvvəyə bərabərdir. Əgər B porşeninə olan təzyiqlə artırıbsaq, onun müəyyən qiymətində həlledicinin məhlula keçməsi prosesi dayanır və sistemdə dinamik tarazlıq yaranır. Başqa sözlə, vahid zamanda təmiz həlledicidən məhlula keçən həlledici molekullarının sayı, məhluldan təmiz həllediciyə keçən həlledici molekullarının sayına bərabər olur. Bu zaman $\mu_i = \mu_i^o$ olur. Əgər təmiz həllediciyə olan xarici təzyiqlə (C porşeni) P^o - ilə, məhlula olan xarici təzyiqlə (B

porşeninə) P ilə işarə etsək, tarazlıq halında $P - P^0$ təzyiqlər fərqi osmotik təzyiqlə (π) bərabər olur.

$$\pi = P - P^0 \quad (6.42)$$

Beləliklə, bir-birindən yarımnüfuzetdirici çəpərlə ayrılmış verilmiş konsentrasiyalı məhlulda təmiz həlledici arasında tarazlıq halına məhlul olan həcmə təsir edən və osmotik təzyiqlə bərabər olan hidrostatik təzyiqlə uyğun gəlir. Təcrübədə real ölçülən kəmiyyət məhz hidrostatik təzyiqlə olduğundan, deməkdir ki, osmotik təzyiqlə həlledicinin molekullarını yarımnüfuzetdirici çəpərdən məhlulda keçməsinə (və ya məhluldan uzaqlaşdırmasını) dayandırmaq üçün məhlulda tətbiq olunan əlavə təzyiqlə bərabərdir. Başqa sözlə, məhlulun osmotik təzyiqlə həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialının təmiz həlledicinin kimyəvi potensialına bərabər olması üçün məhlulda tətbiq olunan əlavə təzyiqlə bərabərdir.

Müxtəlif məhlulların osmotik təzyiqlərinin tədqiqi göstərir ki, osmotik təzyiqlə qiyəti məhlulun konsentrasiyasından və temperaturdan asılıdır, lakin həll olan maddənin və həlledicinin təbiətindən asılı deyildir. Vant-Hoff göstərmişdir ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarının osmotik təzyiqlənin konsentrasiyadan və temperaturdan asılılığı aşağıdakı düsturla ifadə olunur.

$$\pi = CRT \quad (6.43)$$

burada π – məhlulun osmotik təzyiqlə, C – məhlulun molyarlığı (mol/litr), R – universal qaz sabitidir. (6.43) ifadəsi elektrolitin dissosiasiya baş verən məhlullarına tətbiq olunmur. Bu cür məhlullarda çoxlu sayda dissosiasiya olunmuş hissəciklər əmələ gəlir və onlar osmotik təzyiqlə sürətlə artmasına səbəb olur.

Məhlulun molyarlığını həll olan maddənin V – həcmindəki mollarının n sayı ilə ifadə etsək

$$C = \frac{n}{V} \quad (6.44)$$

alırıq. Maddənin mollarının sayının onun kütləsinin (m) molekulyar kütləyə (M) olan nisbətində bərabər olduğunu ($n = m/M$) nəzərə alsaq, (6.43) ifadəsi

$$\pi = CRT = \frac{n}{V} RT = \frac{mRT}{MV} \quad (6.45)$$

şəklində düşər. Buradan

$$\pi V = \frac{m}{M} \cdot RT \quad (6.46)$$

alırıq. Bu Vant-Hoff qanunudur.

Alınan tənlik ideal qazlar üçün Klapeyron-Mendeleyev tənliyini xatırladır. Bu ifadə məhlulun osmotik təzyiqlənin qiyətinə görə həll olan maddənin molyar kütləsinə tapmağa imkan verir.

§6.7. Osmotik təzyiqlənin termodinamikası

Yuxarıda göstərilədiyi kimi, məhlulun osmotik təzyiqlə həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialının təmiz həlledicinin kimyəvi potensialına bərabər olması üçün məhlulda edilən əlavə təzyiqlə bərabərdir.

Həlledicinin məhlulda kimyəvi potensialının (μ_1) sabit temperaturda xarici təzyiqlədən asılı olaraq dəyişməsi

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_1$$

(6.47)

və ya

$$\partial\mu_1 = \bar{V}_1 \partial P$$

düsturları ilə ifadə olunur. Burada \bar{V}_1 - həlledicinin parsial molyar həcmidir. Bu tənliyi μ_1 -dən (həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialı) μ_1^0 -a qədər (təmiz həlledicinin kimyəvi potensialı) inteqrallasaq

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 \cdot dP$$

(6.48)

alarıq. Burada $\bar{V}_1 = \text{const}$ qəbul etsək (məhlul sıxılmır) inteqrallamadan sonra

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1(P - P_0) = \bar{V}_1 \cdot \pi$$

(6.49)

olar. Onda

$$\mu_1 - \mu_1^0 \equiv \Delta\mu_1 = \bar{V}_1 \pi$$

(6.50)

alarıq. Məhlulların praktiki olaraq sıxılmadığını qəbul edib, həlledicinin parsial həcmnin dəyişməsinin təzyiqdən asılılığını nəzərə almaq lazımdır. Məlum olduğu kimi bu dəyişmə

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T \cdot P$$

(6.51)

düsturu ilə ifadə olunur. Burada \bar{V}_1^0 - təzyiq (P) sıfıra bərabər və ya çox kiçik olduqda həlledicinin V_1^0 parsial həcmi,

$$-\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T = \beta_T \bar{V}_1^0 \quad \text{bərabər qəbul edilən}$$

münasibətini ödəyir. Burada β_T - həlledicinin məhluldakı izotermik sıxılma əmsalıdır. Bu kəmiyyət adətən təmiz həlledicinin izotermik sıxılmaya bərabər qəbul edilir. (6.51) ifadəsini (6.48)-də yerinə yazıb inteqrallamadan sonra

$$\Delta\mu_1 = -\pi \bar{V}_1^0 \left(1 + \beta_T \frac{\pi}{2} \right)$$

(6.52)

alarıq. (6.50) və (6.52) ifadələrindən görünür ki, osmotik təzyiq həlledicinin vahid həcmində komponentlər arasındakı termodinamik hərisliyi xarakterizə edir. Osmotik təzyiqin ölçü vahidi adi təzyiqin ölçü vahidi ilə eyni olmasına baxmayaraq molekulların qabın divarlarına vurduğu zərbələrlə heç bir əlaqəsi yoxdur. Osmotik təzyiq böyük olduqda $\Delta\mu_1$ -nin mütləq qiyməti və deyildiyi kimi, komponentlər arasındakı termodinamik hərislik böyük olur. Bu isə həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin yüksək olduğunu başqa sözlə, həlledicinin verilmiş həll olan maddə üçün "yaxşı" həlledici olduğunu göstərir.

Qeyd edək ki, polimer məhlullarının osmotik təzyiqi bəzi spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Polimerin məhlulda konsentrasiyasını artırıqda bu məhlulun özlülüyü kiçik molekullu birləşmələrin məhlullarına nisbətən bir neçə tərtib böyük olan sürətlə artır. Bunun nəticəsində məhlulun səviyyəsinin osmos hesabına qalxması çətinləşir. Ona görə əksər hallarda polimer məhlullarının osmotik təzyiqinin tədqiqi çox duru məhlullar üçün aparılır.

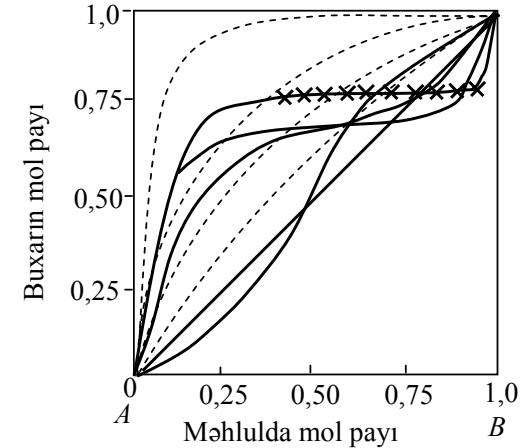
Osmos hadisəsi heyvanların və bitki orqanizmlərinin həyatında mühüm rol oynayır. Hüceyrələrin örtükləri elə formalaşmışdır ki, su bu örtükdən asanlıqla keçirdi

halda, hüceyrədaxili mayedə həll olmuş maddələr üçün həmin örtük qeyri-şəffafdır. Su hüceyrənin daxilinə nüfuz edərək orada əlavə təzyiq yaradır ki, bu təzyiq hüceyrəni dartaraq gərgin halda saxlayır. Bu səbəbdən yarpaqlar, güllər və s. orqanlar elastiklik xassələrinə malikdirlər. Əgər gülü və yarpağı kəssək onda hüceyrədaxili maye buxarlanır və bitki solur. Suyun bitki gövdələri ilə qalxması, hüceyrələrin qidalanması və s. bir sıra hadisələrin də səbəbi osmos hadisəsidir.

§6.8. Məhlulların maye və buxar fazalarında komponentlərin paylanması

Əgər məhluldakı hər iki komponent təmiz halda uçucudursa, onda buxarda hər ikisinin konsentrasiyaları onların məhluldakı konsentrasiyalarından fərqlənəcəkdir (yalnız komponentlərin təmiz halda buxar təzyiqləri eyni olan ($P_A^0 = P_B^0$) sistemlərdə buxarın tərkibi məhlulun tərkibi ilə eyni olur). Əksər hallarda buxarın və məhlulun tərkibləri arasındakı fərq P_A^0 ilə P_B^0 arasındakı fərq çox olduqca daha böyük olur. Sadə sistemlərdə təmiz haldakı buxar təzyiqi (P^0) böyük olan komponentin buxarda miqdarı daha böyük olur. Komponentlərin buxarda və məhlulda konsentrasiyalarının bir-birindən asılılıqları şəkil 6.4-də göstərilmişdir.

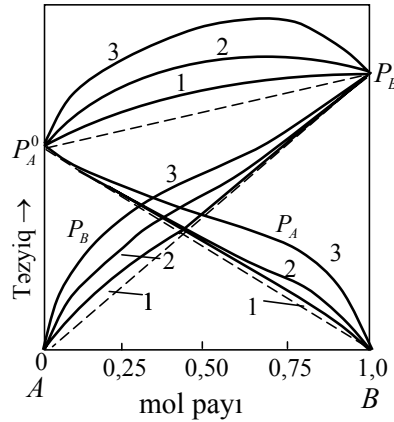
Kvadratın diaqonalı komponentlərin konsentrasiyalarının buxarda və məhlulda eyni olduğu hala uyğun gəlir. Sadə sistemlər üçün bu asılılığın diaqonaldan kənara çıxması (qırıq xətlə ayrılər) komponentlərin təmiz halda buxar təzyiqlərinin fərqi böyük olduqca daha böyük olur. Şəkildə hər bir əyri müəyyən sabit temperatura uyğun gəlir.



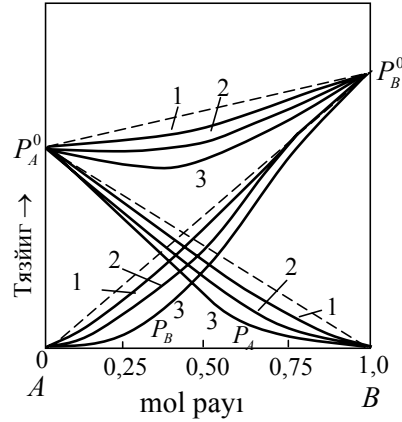
Şəkil 6.4.

Komponentlərin buxar fazasındakı konsentrasiyalarının məhluldakı konsentrasiyalarından asılılığı bəzi mürəkkəb sistemlər üçün (buxarının təzyiqinin konsentrasiyadan qeyri-xətti asılı olan sistemlər üçün) şəkildə bütöv xətlərlə göstərilmişdir. Göründüyü kimi, bu halda da verilmiş komponentin məhlulda (maye fazada) konsentrasiyasını artırıdınca onun buxardakı konsentrasiyası da artır. Lakin bu növ ayrılər mürəkkəb xarakter daşıyırlar (üfqi hissəyə malikdirlər, əksər hallarda diaqonalı kəsirlər və s.) Məsələn, ayrılərin birinin üfqi hissəsi (kiçik üçbucaqlarla qeyd olunan hissəsi) məhlulun fazalara ayrılma oblastına uyğun gəlir. Bir sözlə, buxar təzyiqinin konsentrasiyadan asılılığının xətti asılılıqlardan kənara çıxması böyük olduqca bu hala uyğun olan bütöv ayrılər daha mürəkkəb olurlar. Beləliklə, a) verilmiş komponentin maye fazadakı (məhluldakı) nisbi konsentrasiyasının artması həmişə onun buxardakı nisbi konsentrasiyasını artırır və b.) maye ilə tarazlıq olan buxarda sistemə əlavə olunduqda

ümumi təzyiqli artırən, verilmiş təzyiqdə onun qaynama temperaturunu azaldan komponentin miqdarı nisbətən böyük olur. Bu iki müddəə Konovalov qanunu adlanır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu qanun tədqiq olunan bütün sistemlər üçün doğrudur.



Şəkil 6.5.



Şəkil 6.6.

Bəzi sistemlərdə həm buxarın ümumi təzyiqinin (P), həm də komponentlərin parsial təzyiqlərinin (P_A^0 , P_B^0) məhlulun konsentrsiyasından asılılıq qrafikləri sadə sistemlərə (ideal məhlullara) məxsus xətti asılılıqdan kənara çıxırlar. Şəkillərdən (6.5 və 6.6) görüldüyü kimi, bu kənarçıxmalar həm müsbət (şəkil 6.5, 1, 2, 3 ayrıləri) (təzyiq xətti asılılığa nəzərən böyük qiymətlər alır), həm də mənfi (şəkil 6.6, 1, 2, 3 ayrıləri) (təzyiq xətti asılılığa nəzərən kiçik qiymətlər alır) olurlar. Təcrübələr göstərir ki, kənarçıxmanın işarəsi hər iki təzyiq – ümumi və parsial təzyiqlər üçün eyni olur.

Müsbət kənarçıxmalar müşahidə olunan sistemlərdə

komponentlərdən məhlulun əmələ gəlməsi adətən istiliyin udulması ilə müşayiət olunur. Doğrudan da məhlul əmələ gəldikdə istiliyin udulması mayeni buxara çevirmək üçün lazım olan istiliyi azaldır, bu isə öz növbəsində buxarlanma prosesini asanlaşdırır. Ona görə də bütün başqa parametrlərin eyni olduğu halda komponentlərin təzyiqləri ideal sistemlərə (məhlullara) nəzərən böyük olur. Belə məhlullar əmələ gəldikdə əksər hallarda sistemin həcmnin artması müşahidə olunur.

Buxar təzyiqinin mənfi kənarçıxmalarına məxsus olan məhlullar əmələ gəldikdə isə, əksinə, istiliyin ayrılması prosesi baş verir. Bunun nəticəsində komponentlərin məhluldan buxarlanması istiliyi təmiz komponentlərə nəzərən böyük olur. Ona görə də belə məhlulların buxarının təzyiqi uyğun ideal məhlullara nəzərən kiçik olur. Bu cür sistemlərdə əksər hallarda həcm azalması müşahidə olunur.

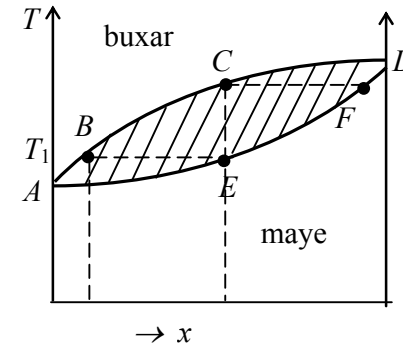
Məhlullarda buxar təzyiqinin xətti asılılıqdan müsbət və mənfi kənarçıxmaları bir sıra faktorlarla bağlıdır. Bunlardan ən vacibi məhlul əmələ gəldikdə mayenin hissəciklərinin sayının orta qiymətinin dəyişməsidir. Bir sıra hallarda məhlul əmələ gəldikdə təmiz komponentlərdə mövcud olan assosiatların dissosiasiyası hesabına məhluldakı hissəciklərin sayı artır. Bu proses istiliyin udulması və hissəciklərin mayedən buxar halına keçməsinin asanlaşması ilə müşayiət olunur. Bu isə öz növbəsində buxarın təzyiqini artırır və müsbət kənarçıxmağa gətirir. Bir sıra hallarda isə, əksinə komponentlərin hissəcikləri birləşərək böyük hissəciklər əmələ gətirirlər. Bu zaman hissəciklərin sayı azalır. Bu azalma istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur. Bəzi sistemlərdə komponentlərin təmiz halda assosiasiya olunmuş hissəciklərinin azalması və məhlulun yaranması

zamanı birləşmələrin əmələ gəlməsi eyni zamanda baş verir. Bir-birinə zidd olan hər iki proses hissəciklərin sayını dəyişdirir və onlar bir-birini qismən və tamamilə kompensə edə bilirlər.

Məhlul əmələ gəldikdə komponentlərin birində mövcud olan assosiasiya olunmuş komponentlərin parçalanmasına misal olaraq spirtlərin karbohidrogenlərdəki məhlullarını göstərmək olar. Spirt molekullarından təşkil olunmuş komplekslər qeyri-polyar həlledici mühitində parçalanır (kiçik konsentrasiyalarda kompleks ayrı-ayrı molekullara parçalanır). Sistemdə bu parçalanmanı kompensə edəcək heç bir birləşmə əmələ gəlmir. Ona görə də məhlulun əmələ gəlməsi kompleksləri parçalamağa sərf olunan istiliyin udulması müşayiət olunur. Bu zaman əmələ gələn məhlulun buxarının təzyiqinin qiyməti xətti asılılıqdan kənara çıxması müsbət olur.

Başqa bir sistemdə – efir – xloroform sistemində isə komponentlərin molekulları birləşərək komplekslər əmələ gətirirlər. Bu zaman istilik ayrılır ki, buxarın təzyiqinin konsentrasiya asılılığından mənfi kənaraçıxma müşahidə olunur.

Məhlulların xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən kənara çıxmasının bir səbəbi də müxtəlif və eyniadlı molekullar arasındakı cazibə qüvvələridir. Molekulları oxşar komponentlərdən təşkil olunmuş məhlullarda eyni molekullar arasındakı qarşılıqlı cazibə qüvvələri müxtəlif molekullar arasındakı cazibə qüvvələrindən az fərqlənirlər. Ona görə də bu cür məhlullar əksər hallarda özlərini sadə ideal məhlullar kimi aparırlar. Lakin bu qüvvələr müxtəlif olduqda məhlullar özlərini ideal məhlullardan fərqli aparırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda qeyd olunan faktorlardan fərqli olaraq, məhlulların xassələrinin ideal məhlul xassələrindən kənara



Şəkil 6.7.
tərkibi ilə eyni olan məhlullara uyğun gəlir.

§6.9. Məhlulların hal diaqramları

Məhlulların bəzən hal diaqramları adlanan tarazlıq ayrılma qaynama temperaturunun (maye məhlullar) və ya ərimə temperaturunun (bərk məhlullar) konsentrasiyadan asılılığını (T, x) xarakterizə edirlər. Bu növ diaqramlar eyni zamanda (P, x) müstəvisində də qurula bilər. Hal diaqramlarında ştrixlənmiş oblastlar fazaların ayrılması, ştrixlənməmiş oblastlar isə bir-cinsli hallara uyğun gəlir.

Bir-birində tam həll olan iki komponentdən ibarət məhlulun hal diaqramı 6.7-ci şəkildə (T, x) müstəvisində göstərilmişdir.

Tutaq ki, sistem iki fazalıdır və fazalardan biri maye, digəri isə onunla tarazlıqda olan buxardır. Belə hallarda diaqramda yuxarı əyri kondensasiya, aşağı əyri isə qaynama nöqtələri əyrisi adlanır.

Müəyyən x konsentrasiyalı maye məhlulu KEC xətti böyünca qızdırsaq, KEC şaquli xəttinin qaynama nöq-

tələri əyrisi ilə kəsişməsinə uyğun gələn temperaturda (E nöqtəsi) maye qaynamağa başlayacaqdır. Bu zaman əmələ gəlmiş buxarın konsentrasiyası B nöqtəsinə uyğun konsentrasiya olacaqdır. Bu konsentrasiya mayenin konsentrasiyasından kiçik olacaqdır. Bu zaman qalan mayenin (qaynamayan) konsentrasiyası artacaq və uyğun olaraq onun qaynama temperaturu da artacaqdır. Məhlulu qızdırmaqda davam etsək, maye fazanı xarakterizə edən nöqtə aşağıdakı əyri boyunca, buxarı xarakterizə edən nöqtə isə yuxarıdakı əyri boyunca yuxarıya doğru yerini dəyişəcəkdir. Prosesin necə getməsindən asılı olaraq qaynama müxtəlif temperaturlarda dayanacaqdır. Əgər qaynama qapalı qabda baş verirsə, yəni bütün qaynama nəticəsində əmələ gələn buxar həmişə maye ilə kontaktda qalarsa, onda mayenin qaynaması elə temperaturda dayanacaqdır ki, o temperaturda buxarın konsentrasiyası mayenin ilkin konsentrasiyasına bərabər olar (C nöqtəsi). Beləliklə, bu halda qaynamanın başlangıcı və sonu şaquli KC xəttinin diaqramın aşağı və yuxarı ayrılıqlarını kəsdiyi nöqtələri ilə müəyyən olunan temperaturlarla təyin olunur (E və C nöqtələri).

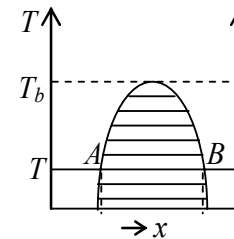
Əgər proses açıq qabda gedirsə, yəni əmələ gələn buxar həmişə uzaqlaşarsa, onda hər bir anda maye ilə yalnız yenicə əmələ gəlmiş buxar tarazlıqda olacaqdır. Aydındır ki, bu halda qaynama təmiz maddənin qaynama temperaturunda (D nöqtəsi) qurtaracaqdır. Bu nöqtədə mayenin və buxarın tərkibi eyni olacaqdır. Əgər biz buxarın kondensasiyasına baxsaq, onun mayenin qaynaması prosesi ilə əks istiqamətdə eyni tərzdə baş verdiyini görürük.

Qeyd etmək lazımdır ki, əgər sistem bərk və maye fazalardan təşkil olunarsa, biz tamamilə analoji vəziyyətlə rastlaşırıq.

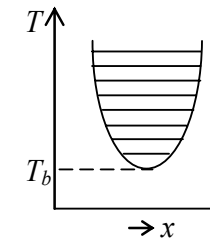
Başqa növ hal diqramına iki mayenin bir-birində məhdud həll olduğu sistemlərdə rastlaşırıq. Belə sistemlər üçün hal diaqramı 6.8-ci şəkildə göstərilmişdir.

Böhran temperaturundan böyük temperaturlarda ($T > T_b$) komponentlər bir-birində tam həll olurlar. Temperaturun $T < T_b$ qiymətlərində isə sistem iki maye məhlula ayrılır. Bu məhlulların konsentrasiyaları AB üfqi xəttinin tarazlıq əyrisi ilə kəsişmə nöqtələri ilə müəyyən olunur. Bəzi hallarda böhran nöqtəsi tarazlıq əyrisinin minimum nöqtəsi olur (şəkil 6.9).

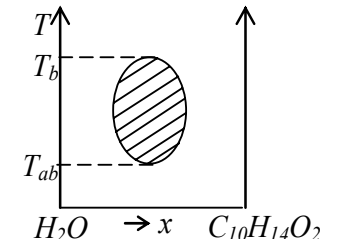
Birinci halda sistem yuxarı, ikinci halda isə aşağı böhran ayrılma nöqtəsinə malik olur. Aşağı böhran ay-



Şəkil 6.8



Şəkil 6.9.



Şəkil 6.10.

rılma nöqtəsinə malik olan sistemlərdə $T < T_b$ qiymətlərində komponentlər bir-birində tam həll olurlar. $T > T_b$ qiymətlərində isə onlar iki fazaya ayrılırlar.

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif aqrekat hallarında (qaz, maye və bərk) olan komponentlərin bir-birlərində həll olma dərəcələrindən asılı olaraq məhlulların hal diaqramları (tarazlıq əyriləri) müxtəlif formalarda olurlar. Bəzi sistemlər həm yuxarı böhran, həm də aşağı böhran nöqtələrinə malik olurlar (məsələn,

su-nikotin sistemi) (şəkil 6.10).

§6.10. Ling qaydası

Tarazlıqda olan sistemlərin faza diaqramlarını (maye – qaz, maye – maye, maye – bərk və s.) kəmiyyətə xarakterizə etdikdə sistemin ümumi konsentrasiyasını, əmələ gələn fazaların nisbi miqdarlarını və s. kimi kəmiyyətlərin müəyyən olunması çox vacibdir. Bu məsələləri həll etmək üçün Ling qaydası adlanan yarım-qrafik metoddan istifadə olunur. Məsələn, maye ilə buxarın tarazlığını xarakterizə edən faza diaqramına nəzər salaq. Qeyd olunduğu kimi, faza diaqramında maye əyrisinin aşağı hissəsi sistemin maye halına, buxar əyrisinin yuxarı hissəsi sistemin buxar halına, iki əyri arasında qalan hissə isə sistemin heterogen halına (bəhaldə maye və buxar eyni zamanda bir-biri ilə tarazlıqda olurlar) uyğun gəlir (şəkil 6.7). T_1 temperaturunda mayenin konsentrasiyası E nöqtəsinin absisi ilə, buxarın konsentrasiyası isə B nöqtəsinin absisi ilə təyin olunur. Bu temperaturda mayedən və buxardan ibarət istənilən heterogen sistemin ümumi konsentrasiyasını E və B nöqtələrini birləşdirən xəttin üzərindəki nöqtələrlə göstərmək olar.

İstənilən heterogen sistemin konsentrasiyasını göstərən nöqtənin vəziyyəti fazaların nisbi miqdarları ilə təyin oluna bilər. Əgər hər iki fazanın miqdarı eynidirsə, onda sistemi xarakterizə edən nöqtə EB xəttinin düz ortasında yerləşəcəkdir. Əgər, məsələn, maye fazanın miqdarı buxar fazasının miqdarından üç dəfə artıq olarsa, onda sistemi xarakterizə edən nöqtə C -yə yaxın yerləşəcək.

Təcrübələr göstərir ki, ümumi halda buxarın və mayenin miqdarlarını, uyğun olaraq m_b və m_m ilə işarə etsək, onda EP və BP parçalarının uzunluqlarının nisbəti aşağıdakı kimi olur:

$$\frac{EP}{BP} = \frac{m_b}{m_m} \quad (6.53)$$

Bu münasibəti *Ling qaydası* adlanan aşağıdakı qayda kimi ifadə etmək olar: istənilən heterogen sistemin konsentrasiyasına uyğun nöqtə həmin sistemin tarazlıqda olan fazaların (məsələn, maye və buxar) konsentrasiyalarını göstərən nöqtələri birləşdirən düz xətt üzərində yerləşir. Bu nöqtənin həmin xətt-

dən ayırdığı parçalar uzunluqlarının fazaların miqdarları ilə tərs mütənasibdir. Qeyd edək ki, Ling qaydası universal olub, istənilən sistem üçün doğrudur.

§6.11. Məhlullarda qarşılıqlı təsirlər

Maye sistemlərin, o cümlədən məhlulların quruluşu və xassələri onları təşkil edən hissəciklərin (atomların, molekulların, ionların və s.) arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır. Mayələr müəyyən həcmə malik olurlar və molekullar arasında itələmə qüvvələri olduğu üçün sıxılmağa müqavimət göstərirlər. Buxarın kondensə olunması hissəciklər arasında cazibə qüvvələrinin olması ilə bağlıdır. Molekullar arasındakı təsir qüvvələri ümumiyyətlə uzağa və yaxına təsir qüvvələrinə bölünür. Yaxınatəsir qüvvələri hissəciklər bir-birinə çox yaxın olduqda, praktiki olaraq bir-birinə toxunduqda meydana çıxırlar. Bu qüvvələrə misal olaraq molekullararası məsafə azaldıqda böyük sürətlə artan itələmə qüvvələrini və kimyəvi rabitə qüvvələrini göstərmək olar. Uzağa təsir qüvvələrinə isə misal olaraq ionlar arasında təsir edən elektrostatik qüvvələri, metallik rabitəni yaradan qüvvələri, Van-der-Vaals qüvvələrini göstərmək olar. Təmiz mayələrdə molekullararası qarşılıqlı təsir əsasən Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləridir. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri sabit dipola malik molekulların bir-birini cəzb etməsini, sabit dipola malik molekulda induksiya olunmuş dipol momentinə malik molekul arasındakı cazibəni, qarşılıqlı induksiya olunmuş dipollara malik molekulların bir-birini cəzb etməsi kimi elektrostatik təbiətli qarşılıqlı təsirləri özündə cəmləşdirir. Molekulların qarşılıqlı cazibə enerjisi bütün göstərilən qarşılıqlı təsir növləri üçün molekullararası məsafənin altıncı dərəcəsi ilə təqribən tərs mütənasib olur. Bu qarşılıqlı cazibə qüvvələri bir sıra hallarda mayenin molekullarının assosasiya olunmasına səbəb olur. Mayenin assosasiya

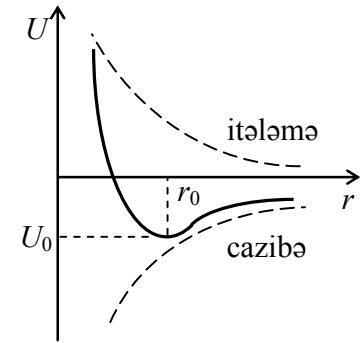
olunmuş molekulları arasında sabit olmayan qısamüddətli əlaqələr yaranır. Belə əlaqələrə (rabitələrə) misal olaraq bir molekulun protonu ilə digər molekulun elektromənfi atomu arasında əmələ gələn hidrogen rabitəsini göstərmək olar. Molekullararası məsafələrin çox kiçik qiymətlərində elektron təbəqələrinin qarşılıqlı təsirləri nəticəsində molekullararası itələmə qüvvələri meydana çıxır. Bu itələmə qüvvələri istilik hərəkəti ilə birlikdə cazibə qüvvələrini tarazlaşdırırlar. Beləliklə, mayenin hərəkət edən (rəqs edən, fırlanan və irəliləmə hərəkəti edən) molekulları arasında orta tarazlıq məsafəsi yaranır.

Əgər başlanğıc hesablamaya nöqtəsi kimi bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə yerləşən molekulların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisini götürsək, ($U=0$) molekulların bir-birini itələməsinə enerjinin müsbət qiymətləri cəzb etməsinə isə enerjinin mənfi qiymətləri uyğun olmalıdır. (şəkil 6.11).

Molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisində iki toplananın - cazibə enerjisi ilə itələmə enerjilərinin cəmi kimi baxmaq olar. Əksər hallarda bu enerji təqribi olaraq Lenard-Cons tərəfindən təklif olunmuş

$$U(r) = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^6} \quad (6.54)$$

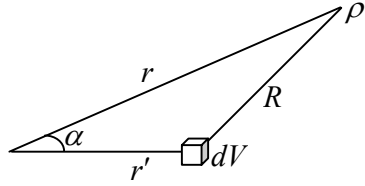
ifadəsi ilə təsvir olunur. Burada r -molekullararası məsafə, a , b və n empirik sabitlərdir. Molekullararası məsafə $r=r_0$ olduqda potensial enerji minimum olur (tarazlıq halı). Tarazlıq halından kiçik kənara çıxmalar harmonik rəqslərin yaranmasına səbəb olur (parabolik yaxınlaşma). Tarazlıq vəziyyətindən kənara çıxma amplitudu artdıqda anharmonizm meydana çıxır. Qeyd edək ki, qarşılıqlı təsiri xarakterizə etmək üçün başqa potensiallardan da istifadə olunur. Məsələn, onlardan biri Morze funk-



Şəkil 6.11.

siyasıdır.

$$U(r) = ae^{[-b(r-r_0)-1]^2} \quad (6.55)$$



Şəkil 6.12.

Müxtəlif tipli qarşılıqlı təsirlərin qısa təsvirinə keçməmişdən əvvəl yüklərin atom və ya molekulda paylanması hesabına yaranan potensialı hesablayaq. Atomun və ya molekulun müxtəlif nöqtələrində yüklərin sıxlığı bir-

birindən fərqlənilir. Hər hansı P -nöqtəsində (şəkil 6.12) potensial atomun, molekulun və ya ionun müxtəlif elementlərinin yaratdığı potensialların cəminə bərabərdir.

$$V_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{R} dV \quad (6.56)$$

Burada $R = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \alpha)^{1/2}$ kimi təyin olunur. Buradan

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{r'}{r} \cos \alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{r'}{r} \right)^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) + \dots \right] \quad (6.57)$$

yazmaq olar, r -in sabit olduğunu nəzərə alsaq (6.56) və (6.57)-ə əsasən V_p

$$V_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{K_0}{r} + \frac{K_1}{r^2} + \frac{K_2}{r^3} + \dots \right] \quad (6.58)$$

olar. Burada $K_0 = \int \rho(r') dV$ -sistemin tam yükü və ya monopol momenti olub skalyar kəmiyyətdir, $K_1 = \int r' \rho(r') \cos \alpha dV$ - dipol momenti, $K^2 = \frac{1}{r} \int r'^2 \rho(r') \times \times (3 \cos^2 \alpha - 1) dV$ - kvadrupol momentidir (tenzordur).

Birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, yüklər və dipol momentləri molekullararası elektrik təbiətli qarşılıqlı təsirləri praktiki olaraq tam xarakterizə edirlər.

1) İki yük arasındakı qarşılıqlı təsir.

Bu halda qarşılıqlı təsir qüvvəsi (F) Kulon qanunu ilə təyin olunur. Vakuumda q_1 və q_2 yükləri arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi (şəkil 6.13)

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (6.59)$$

olur. Əgər qarşılıqlı təsirdə olan iki ionun yükləri $Z_1 e$ və $Z_2 e$ olarsa, onda

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (6.60)$$

olar.

İki yükün qarşılıqlı təsir enerjisi $W = q_1 u_2 + q_2 u_1 = \frac{2q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$ ifadəsinə

bərabər olar. Burada u_1 və u_2 - q_1 və q_2 yüklərinin uyğun olaraq onlar olan yerdə yaratdığı potensiallardır. Əgər yüklər dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdədirsə, qarşılıqlı təsir enerjisi

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (6.61)$$

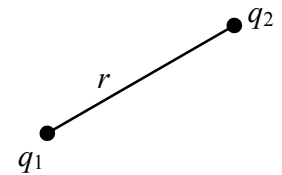
olar.

2) Yüklə (ionla) sabit dipol arasında qarşılıqlı təsir.

Hər hansı q yükü r -məsafəsində intensivliyi

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \frac{\vec{r}}{r^2} \quad (6.62)$$

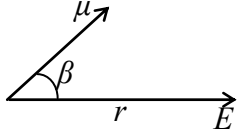
olan elektrik sahəsi yaradır. Tutaq ki, dipol sükunətdədir, belə halda istiqaməti dipol momentinin istiqaməti ilə β bucağı əmələ



Şəkil 6.13.

gətirən sahədə (şəkil 6.14) dipolun enerjisi

$$W = -\mu E = -\frac{\mu q \cdot \cos \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^2} \quad (6.63)$$



Şəkil 6.14.

kəmiyyətinə bərabərdir. Burada μ -dipol momentinin qiymətidir. Alınmış ifadədən göründüyü kimi $W \sim \frac{1}{r^2}$, yəni ionla dipol arasındakı qarşılıqlı təsir iki yükün qarşılıqlı təsirinə nəzərən məsafə artdıqca daha sürətlə azalır.

Əgər dipol sükunətdə olmayıb ionun sahəsində istiqamətlənə bilirsə, (dipolun istiqamətinin temperaturdan asılılığının səbəbi istilik hərəkətidir) qarşılıqlı təsir enerjisi Debayın statistik nəzəriyyəsinə görə aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$W = -\frac{\mu^2 E}{3KT} = -\frac{\mu^2 q^2}{16\pi^2 \cdot \epsilon^2 \epsilon_0^2 \cdot 3KT r^4} \quad (6.64)$$

Bu halda enerji $\frac{1}{r^4}$ -ilə mütənəsbdir, yəni cazibə qüvvələri tərpənməz dipola nisbətən ($\frac{1}{r^2}$) daha kiçik məsafələrdə təsir göstərir. Bu növ qarşılıqlı təsir hidrogen rabitələrinin yaranmasını, ionların solvatlaşmasını və bir sıra hadisələri izah etməyə imkan verir.

Məlum olduğu kimi, real halda molekullar sərt sferalar olmayıb xarici təsir nəticəsində deformasiyaya uğrayırlar. Sözsüz ki, onların özəkləri elektron buluduna nisbətən çox az deformasiyaya uğrayırlar. Elektron buludu xarici sahədə çox asanlıqla deformasiyaya uğrayaraq öz formalarını dəyişir. A ionu ilə B molekulu və ya ionu qarşılıqlı təsirdə olduqda onlar bir-birlərini polyarizə edirlər. Polyarizəlmə əmsalı α elektron buludunun elektrik sahəsində deformasiyaya uğrama qabiliyyətini xarakterizə edir. Hər bir molekulda induksiya olunmuş dipol

momenti yaranır.

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (6.65)$$

Burada E molekulun olduğu yerdə elektrik sahəsinin intensivliyidir. Onda A ionu üçün induksiya dipol momenti

$$\mu_1 = \frac{q_2 \cdot \alpha_1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \quad (6.66)$$

B molekulu və ya ionu üçün isə

$$\mu_2 = \frac{q_1 \alpha_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (6.67)$$

ifadələri ilə təyin olunurlar. Burada q_1 və α_1 - A ionunun yükü və polyarizəlmə əmsalı q_2 və α_2 isə B molekulunun və ionunun yükü və polyarizəlmə əmsalıdır.

Polyarizəedicilə yüklə onun induksiya etdiyi dipol arasındakı cazibə qüvvəsi isə

$$F = -\frac{\sqrt{2} \cdot \mu \cdot \varphi}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^3} = -\frac{\sqrt{2} \cdot q^2 \cdot \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 r^5} \quad (6.68)$$

düsturu ilə təyin olunur və göründüyü kimi, temperaturdan asılı olmur. Ümumi halda həm kulon, həm də ion-dipol qarşılıqlı təsirlərini nəzərə alsaq,

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} - \frac{\sqrt{2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{q_1^2 \alpha_2 + q_2^2 \alpha_1}{\epsilon^2 \cdot r^5} \quad (6.69)$$

olar. Bu ifadədəki α -nın qiyməti birinci yaxınlaşmada Klauzius-Mossotti düsturundan tapıla bilər.

$$\alpha = \frac{M}{N \cdot \rho} 3\epsilon_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (6.70)$$

Burada N -Avoqadro ədədi, M -molekulyar kütlə, ρ - sıxlıqdır.

§6.12. Van-der-Vaals qüvvələri

Van-der-Vaals qüvvələri iki neytral molekul arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri olmasına baxmayaraq bu qarşılıqlı təsirlər elektrostatik təbiətə malikdirlər. Bu qarşılıqlı təsirin enerjisi molekullar arasındakı məsafə artdıqca həmişə $1/r^6$ qanunu ilə azalır. Van-der-Vaals qüvvələri molekullar arasındakı məsafənin elə qiymətlərində özünü biruzə verir ki, onların elektron buludları bir-birini örtməsinlər.

İki dipol (iki polyar molekul) arasında qarşılıqlı təsir.

Sükunətdə olan və sabit dipol momentinə malik olan iki müxtəlif molekul arasındakı qarşılıqlı təsire baxaq. Məlumdur ki, A molekulunun B molekulunu olan nöqtədə yaratdığı potensial (V_B) və elektrik sahəsi (şəkil 6.15).

$$V_B = \frac{\mu \cos \alpha}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \quad (6.71)$$

$$E_B = -grad V_B \quad (6.72)$$

kimi təyin olunurlar. Potensialın (6.71) ifadəsinə əsasən elektrik sahəsinin $E_{||}$ və E_{\perp} -komponentlərini hesablasaq,

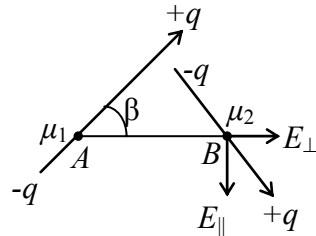
$$\left| E_{||} \right| = \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{2\mu_1 \cdot \cos \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} \quad (6.73)$$

$$\left| E_{\perp} \right| = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \alpha} = \frac{\mu_1 \sin \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} \quad (6.74)$$

olar. Buradan isə

$$E = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} (1 + 3 \cos \beta)^{1/2} \quad (6.75)$$

alırıq.



Şəkil 6.15.

Dipolların (μ_1 və μ_2) hərəkətdə olduğu halda onların qarşılıqlı təsir enerjisi üçün Keezom

$$W = -\frac{3}{2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \cdot KT \cdot r^6} \quad (6.76)$$

ifadəsini tapmışdır. Yuxarıda alınan nəticələrdən görünür ki, fiksə olunmuş qarşılıqlı oriyentasiyalı tərpənməz dipollardan fərqli olaraq (qarşılıqlı təsir enerjisi $1/r^3$ mütənasib və temperaturdan asılı deyil), tərpənən dipolların qarşılıqlı təsir enerjisi $1/r^6$ - ilə mütənasibdir və həm də temperaturdan asılıdır.

Sabit dipolla induksiya olunmuş dipol arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi isə aşağıdakı düsturla təyin olunur.

$$W = -\frac{1}{2} \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \mu^2}{16\pi^2 \cdot \epsilon_0^2 \epsilon^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \beta) \quad (6.77)$$

Burada μ -polyar molekulun dipol momenti, α isə qeyri-polyar molekulun polarizəlmə əmsalındır. London göstərmişdir ki, iki qeyri-polyar molekulunun (induksiya olunmuş dipol-induksiya olunmuş dipol) qarşılıqlı təsir enerjisi də $1/r^6$ -ilə mütənasibdir. Bu tip *cazibə qüvvələri dispersiya qarşılıqlı təsir* adlanır. Beləliklə, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir enerjilərinin hamısı molekullararası məsafənin altıncı dərəcəsi ilə tərs mütənasibdir ($W \sim 1/r^6$).

Məhlullarda eyni növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən başqa müxtəlif növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər də mövcuddur. Bu qarşılıqlı təsirlər sistemdə kimyəvi reaksiya getmədikdə təmiz mayələrdə olduğu kimi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləridir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, həll olan maddənin molekulları həlledicinin molekullarının yaxın ətrafını güclü dəyişdirə bilər və bununla da onların (həlledicinin molekullarının) arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini dəyişə bilər. Eyni zamanda məhlulda həll olan maddə molekullarının qarşılıqlı təsiri həll olan maddənin təmiz halında molekullarının

arasındaki qarşılıqlı təsirdən xeyli fərqlənə bilər. Müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirləri təmiz maddələrin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərə nəzərən başqa qanunauyğunluqlara tabe ola bilər. Bundan başqa müxtəlif növ molekullar kimyəvi əlaqəyə girərək möhkəm və ya asan dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gətirə bilər.

§6.13. Məhlulların termodinamikası. Kimyəvi potensiallar

Yuxarıda göstəriləni kimi, cisimlərin sabit temperaturda və təzyiqdə bir-birlərində öz-özünə həll olması məhlulun Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunur. Bir mol məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi onun konsentrasiyasından asılıdır. Əgər verilmiş temperaturda, məhlulun komponentlərindən biri bərk haldadırsa, o maye həlledicidə doymuş məhlul əmələ gələndə qədər (konsentrasiyanın müəyyən x qiymətinə qədər) həll olacaqdır. Gibbs sərbəst enerjisi konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişəcəkdir. Doymuş məhlulda həll olanın sonrakı əlavələri həll olunmur və bu zaman iki fazadan – doymuş məhlul və bərk maddədən ibarət sistem yaranır. Beləliklə, ixtiyari kütləli məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi temperatur və təzyiqlə yanaşı məhlulun konsentrasiyasının və ümumi kütləsinin də funksiyası olur. Başqa sözlə, Gibbs sərbəst enerjisi hər bir komponentin miqdarından (kütləsindən) asılı olur. Bu asılılıq bütün termodinamik potensiallara (daxili enerji, entalpiya, Helmhols sərbəst enerjisinə) və ümumiyyətlə, sistemin bütün ekstensiv (kütlə ilə mütənasib) xassələrinə aiddir. Xatırlayaq ki, sabit tərkibli sistemlər üçün termodinamik funksiyaların (potensialların) dəyişmələri aşağıdakı tənliklər sistemi ilə xarakterizə olunur.

$$dU = TdS - PdV \quad (6.78)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (6.79)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (6.80)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (6.81)$$

Burada dU , dH , dF , dG - uyğun olaraq daxili enerjinin, entalpiyanın, Helmhols sərbəst enerjisinin və Gibbs enerjisinin dəyişmələri, dT , dS , dV , dP - temperaturun entropiyanın, həcmi və təzyiqin dəyişmələridir. İndi isə termodinamik potensiallarla məhlulun konsentrasiyası arasındakı əlaqəyə baxaq.

Məhlul istilik udduqda və ya şüalandırıqda, iş gördükdə və komponentlərin konsentrasiyası (kütləsi) dəyişdikdə onun daxili enerjisi (U) dəyişdiyindən termodinamikanın I qanununu

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (6.82)$$

genişləndirərək

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (6.83)$$

şəklində yazmaq olar. Burada δQ - udulan və ya şüalanan elementar istilik, δA -sistem tərəfindən görülən iş, n_1 , n_2 , n_3, \dots məhlulun komponentlərinin mollarla ifadə olunan konsentrasiyaları, μ_1 , μ_2 , μ_3, \dots isə komponentlərinin kimyəvi potensiallarıdır. Yalnız genişlənmə zamanı görülən işin (PdV) olduğunu nəzərə alsaq, tarazlıq prosesi üçün ($\delta Q = TdS$) olduğundan

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.84)$$

yaza bilərik. Gibbs sərbəst enerjisinin izobar-izotermik potensialının tam diferensialının qiymətini (6.80) və (6.84) ifadələrindən tapa bilərik.

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.85)$$

Buradan i -komponentinin kimyəvi potensialı üçün temperaturun, təzyiqin və digər komponentlərin kütlələrinin (konsentrasiyalarının) sabit olduğu hal üçün

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n(n_i-\text{дян башга})} \quad (6.86)$$

alarıq. Analoji olaraq Helmhols sərbəst enerjisi üçün

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n(n_i-\text{дян башга})} \quad (6.87)$$

ifadəsi alınır. Kimyəvi potensial üçün alınan ifadələrdən görünür ki, sabit temperaturda komponentlərin müəyyən konsentrasiyalarında sonsuz böyük miqdarda məhlula hər hansı komponentin 1 molunu əlavə etsək (sonsuz böyük miqdarda məhlula 1 mol maddənin əlavə olunması məhlulun komponentlərinin konsentrasiyasını dəyişmir), kimyəvi potensial sabit təzyiqlə və sabit temperaturda ($P=const$; $T=const$) Gibbs sərbəst enerjisinin, sabit həcmdə və temperaturda ($V=const$; $T=const$) isə Helmhols sərbəst enerjisinin dəyişməsinə bərabər olur. Kimyəvi potensial eyni zamanda daxili enerji və entalpiya ilə də anoloji düsturlarla ifadə olunur. Başqa sözlə, bütün aşağıdakı xüsusi törəmələr bir-birinə bərabərdirlər.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (6.88)$$

Sabit təzyiqlə və temperaturda (6.86) ifadəsini

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (6.89)$$

kimi yazmaq olar.

Məhlulun komponentlərinin konsentrasiyalarının sabit olduğu hal üçün (komponentlərin konsentrasiyaları eyni ədəd dəfə dəyişərsə) (6.89) ifadəsini inteqrallasaq,

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (6.90)$$

alarıq.

Beləliklə, komponentin kimyəvi potensialı sistemdə onun birmolekullunun payına düşən sərbəst enerjisidir. Alınmış

(6.89) ifadəsini diferensiallasaq,

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_i dn_i + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (6.91)$$

olar. Alınmış (6.91) ifadəsi ilə (6.89) ifadəsinin sağ tərəfləri bərabər olduğundan sabit temperatur və təzyiqlə

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (6.92)$$

olar. Buradan binar (ikikomponentli) sistem üçün

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6.93)$$

və ya

$$d\mu_2 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 \quad (6.94)$$

alınır. Bu tənliklər Gibbs-Dyuhem tənlikləri adlanır. Heteroqen sistemin bir neçə fazasına (maye-buxar, maye-maye) daxil olan hər hansı komponentin kimyəvi potensialları arasındakı münasibəti müəyyənləşdirək. Sabit temperaturda və təzyiqlə məhlulun hər hansı komponentinin dn_i kütləsinin (miqdarının) bir fazadan (I fazadan) digər fazaya (II fazaya) keçməsi onun Gibbs sərbəst enerjisi dG -qədər dəyişdirir. Bu dəyişmə hər iki fazanın Gibbs sərbəst enerjilərinin dəyişmələrinin (dG^I və dG^{II}) cəminə bərabərdir.

$$dG = dG^{II} + dG^I = \mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i^I dn_i^I \quad (6.95)$$

$dn_i^{II} = -dn_i^I$ olduğunu nəzərə alsaq, tarazlıq halında ($dG=0$) olduğundan

$$\mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i^I dn_i^I = \mu_i^{II} dn_i^{II} - \mu_i^I dn_i^I = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} = 0 \quad (6.96)$$

və ya

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I = 0; \mu_i^{II} = \mu_i^I \quad (6.97)$$

olar.

Aydındır ki, bu nəticəni bütün başqa fazalara da aid etmək olar. Beləliklə, verilmiş komponentin kimyəvi potensialları sistemin (məhlulun) bütün fazalarında bir-birinə bərabərdirlər.

Sistem tarazlıqda olmadıqda

$$dG=(\mu_i^II-\mu_i^I) dn_i^II<0 \quad (6.98)$$

olur. Buradan göründüyü kimi, $\mu_i^II-\mu_i^I>0$ ($\mu_i^II>\mu_i^I$) olduqda, $dn_i^II<0$ olur, $\mu_i^II-\mu_i^I<0$ ($\mu_i^II<\mu_i^I$) olduqda isə $dn_i^II>0$ olur.

Başqa sözlə, əgər komponentin kimyəvi potensialının qiyməti II fazada I-fazaya nəzərən böyükdürsə o II-fazadan I-fazaya keçir və ya tərsinə. Beləliklə, məhlulun hər hansı komponenti kimyəvi potensialı çox olan fazadan az olan fazaya özbaşına keçir. Bu keçidlər komponentin hər iki fazanın kimyəvi potensialları bərabərləşənə qədər davam edir.

§6.14. Bəzi sinif real məhlullar

Yuxarıda müzakirə olunan ideal məhlul modeli real məhlullara aid edilə bilməz. Ona görə də real məhlulların termodinamik funksiyalarını hesablamaq üçün daha mürəkkəb modellərdən istifadə etmək lazım gəlir. Real məhlulların xassələrinin ideal məhlul xassələrindən kənara çıxmalarının kəmiyyət qanunauyğunluqlarını yalnız bəzi sinif məhlullar üçün nəzərə almaq olur.

Ümumiyyətlə, bəzi hallarda diferensial termodinamik tənlikləri inteqralladıqda ideal qazlar (ideal məhlullar) üçün ödənilən tənliklərdən istifadə etmək məcburiyyətində oluruq. Ona görə də alınan nəticələr çox təqribi olur (çünki, sistem ideal sistemdən fərqlənir). Bu vəziyyətdən çıxış yolunu tapmaq üçün sistem (məhlul) çox dərin öyrənilməli, ideal haldan kənara çıxmaların səbəbləri təhlil edilməli və nəhayət, sistemin halını xarakterizə edən düzgün tənliklər tapılmalıdır. Lakin bəzi hallarda bir çox praktik məsələləri həll etmək üçün sistemin termodinamik xassələrinin təzyiqlik və temperaturdan asılılığını xarakterizə edən tənliklərin formaları saxlanılır, həmin tənlikləridə təzyiqlik və konsentrasiyanın əvəzinə, uyğun olaraq, uçuculuq (f) və aktivlik (a) adlanan funksiyalar yazılır. Məsələn,

məlumdur ki, ideal qaz sistemində Gibbs sərbəst enerjisi

$$G_{id}=G_0+RT\ln P \quad (6.99)$$

şəklində olur. Burada G -sistemin Gibbs sərbəst enerjisi, G_0 - sistemin təzyiqlik vahid olduqda onun Gibbs sərbəst enerjisi, P -təzyiqlikdir. Əgər biz (6.99) ifadəsində real qazın ölçülmüş təzyiqlikni yazsaq, Gibbs potensialının düzgün qiymətini ala bilərik. Uçuculuq (f) elə seçilir ki, onu təzyiqlik yerinə yazdıqda real qazın Gibbs sərbəst enerjisinin düzgün qiyməti alınsın. Beləliklə, real qaz üçün

$$G_r=G_0+RT\ln f \quad (6.100)$$

olur. Təzyiqlik qiyməti kiçik olduqca qaz ideal qaz halına yaxın olur və uçuculuq təzyiqlikdən az fərqlənir.

Təzyiqlik qiyməti sıfıra yaxın olduqda uçuculuq və təzyiqlik üst-üstə düşür. Uçuculuğun daxil edilməsi ilə avtomatik olaraq təzyiqlik, temperaturun və konsentrasiyanın Gibbs sərbəst enerjisinə təsiri nəzərə alınır. Uçuculuğun hesablanması real qazın ideal qaz qanunlarından kənara çıxmasına əsaslanır. Məsələn, 1 mol ideal qazın həcmi RT/P olduğu halda həmin şəraitdə real qazın həcmi V -yə bərabər olur və real qazın həcmi ilə ideal qazın həcmi arasındakı fərq kənara çıxma ölçüsü olur.

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V \quad (6.101)$$

Gibbs sərbəst enerjisinin (izobar potensialın) sabit temperaturda təzyiqlikə görə törəməsi, məlum olduğu kimi, həcm qiymətinə bərabərdir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (6.102)$$

Ona görə də (6.100)-ni nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad (6.103)$$

olar. (6.101) ifadəsini (6.102)-də yerinə yazsaq,

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_{P'}^P \alpha dP \quad (6.104)$$

alarıq. Burada integralın aşağı sərhədini sonsuz böyük həcm halına aid etsək, $P^l = f^l = 0$ olar. Onda

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_0^P \alpha dP \quad (6.105)$$

yaza bilərik. Sadə halda α -kəmiyyətinin təzyiqdən asılı olmadığını qəbul etsək,

$$RT \ln f = RT \ln p - \alpha p \quad (6.106)$$

alarıq. Birinci yaxınlaşmada

$$\frac{f}{p} \approx 1 - \alpha \frac{p}{RT} \quad (6.107)$$

yaza bilərik. Burada (6.101) ifadəsini nəzərə alsaq,

$$f = \frac{p^2 V}{RT} = \frac{p^2 V}{RT} = \frac{p^2}{p_{ideal}} \quad (6.108)$$

olar. Real qazın ideal qaz qanunlarından kənara çıxmasını dəqiq hesablamaq üçün α -düzəlişinin təzyiqdən asılılıq qrafikini təcrübi olaraq qurub, qrafik integrallamaq yolu ilə $\int_0^p p dp$

kəmiyyətini tapmaq lazımdır.

Aktivliyi (a) daxil etməklə real qaz sistemi üçün düzgün olan (ideal qaz üçün $\mu = \mu_0 + RT \ln x$ (x – konsentrasiya)).

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (6.109)$$

ifadəsini saxlamış oluruq. Sözsüz ki, aktivlik uçuculuqla bilavasitə əlaqədardır (çünki hər ikisi real sistemin ideal sistem qanunlarından kənara çıxmanı xarakterizə edir). Tutaq ki, hər hansı bir cismin başqa bir cisimdə (həllədicidə) müəyyən konsentrasiyalı məhlulu verilmişdir. Temperaturu sabit

saxlamaqla həmin məhlula həllədicidən əlavə edək (duruldaq). Bu zaman həll olan komponentin 1 molunun Gibbs sərbəst enerjisi (izobar-izotermik potensialı) dəyişəcəkdir. Gibbs sərbəst enerjisinin uçuculuqla ifadə olunduğunu nəzərə alsaq I (f_1) və II (f_2) hallar üçün

$$G_1 = G_0 + RT \ln f_1 \quad (6.110)$$

$$G_2 = G_0 + RT \ln f_2 \quad (6.111)$$

ifadələrini alarıq. Sərbəst enerjilərin iki hal üçün qiymətlərinin

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (6.112)$$

fərqi hər hansı komponentin 1 molunun başlanğıc konsentrasiya halından son konsentrasiya halına dönən izotermik köçürülməsi zamanı görülən işə bərabər olar. Halın birini standart hal kimi və standart halda uçuculuğu $f_1 = f_0$ ilə işarə etsək,

$$\Delta G = RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (6.113)$$

alarıq. Məlum olduğu kimi, bu işi cismin iki müxtəlif halındakı kimyəvi potensialların (μ_1, μ_2) fərqi kimi də ifadə etmək olar:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.114)$$

Burada a_1 və a_2 - birinci və ikinci halda maddənin aktivliyidir. Standart halda $a_1 = 1$ hesab etsək, aktivliyin nisbi uçuculuq olduğunu görürük

$$\frac{f}{f_0} = \frac{a}{a_1}; a = \frac{f}{f_0} \quad (6.115)$$

Standart hal olaraq elə hal qəbul olunur ki, bu halda uçuculuq vahidə, yəni uçuculuq aktivliyə bərabər olsun. Belə hal hipotetik bir haldır, çünki $f = 1$ olduqda verilmiş qazın bütün başqa parametrləri (məsələn, istilik tutumu) sonsuz böyük durulmalarda olduğu kimi olmalıdır.

Aktivliyin qiyməti, xüsusən qatı məhlullarda konsentrasiyanın (qatılığın) qiymətindən kəskin fərqlənir. Bu kənara çıxma

aktivlik əmsalı γ ilə xarakterizə olunur.

$$a = \gamma x \quad (6.116)$$

Burada x -həll olan maddənin mol payıdır. Sonsuz durulmuş məhlullarda həm həlledicinin, həm də həll olan maddənin (düzgün seçilmiş standart hal üçün) aktivlik əmsalı vahidə bərabərdir. Standart hal elə seçilir ki, sonsuz duru məhlul üçün aktivlik konsentrasiyaya, aktivlik əmsalı isə vahidə yaxınlaşsın. Bu şərtlər daxilində real məhlul özünü ideal məhlul kimi aparır.

Çoxkomponentli məhlullarda baş verən molekulyar proseslərin mənzərəsi ilə bir komponentli mayelərdə baş verən proseslərin xüsusiyyətləri əsasən eynidir. Onların fərqi molekulyar nəzəriyyə baxımından o qədər də prinsipial olmayıb termodinamik nöqteyi-nəzərdən çox vacibdir. Məhlulların nəzəriyyəsi onların quruluşunu və baş verən proseslərin mexanizmini öyrənir. Məhlulların nəzəriyyəsi həmişə dinamik inkişaf etmiş və güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirlərdən molekullararası müxtəlif fiziki təbiətli zəif qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsinə qədər çox uzun yol keçmişdir. Əgər məhlulda güclü kimyəvi rabitələrin yaranması ilə müşayiət olunan kimyəvi proseslər gedirsə, onun xassələri əsasən bu proseslərlə müəyyən olunur və bu zaman mövcud fiziki proseslər o qədər də böyük əhəmiyyət kəsb etmirlər. Əksinə, zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirlər olan məhlullarda isə fiziki-kimyəvi proseslər ön plana çəkilir. Zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirlər məhlulların polyarizəlmə, özlü axın, ultrasəs udulması, həyəcanlanma enerjisinin daşınması, flüktuasiyaların yaranması və yox olması kimi bir sıra hadisələrin mexanizmlərini başa düşməyə imkan vermişdir. Bu hadisələrin öyrənilməsi adi kimyəvi reaksiyaların mexanizmləri haqqında təsəvvürləri dərinləşdirir və zənginləşdirir.

Mayələr və ya maye məhlullar atom nüvələrindən və elektronlardan təşkil olunmuşlar. Onların müəyyən həcmli var, lakin axıcıdırlar və yerləşdikləri qabın formasını alırlar. Mayenin quruluşu dedikdə həmin nüvələrin və elektronların

mayenin tutduğu fəzada necə paylanması başa düşülür. Əslində istənilən mayədə bütün nüvələr və elektronlar bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədədirlər. Məhlulun quruluşu dedikdə nəyi başa düşmək lazımdır? Əvvəla, maye fazanı hər hansı dəqiqliklə quruluş vahidi kimi atomlara, molekullara, ionlara ayırmaq olarmı? Onların halı bir-birindən izolə edilmiş analogi atomların, molekulların, ionların hallarından başqa sözlə, seyrəldilmiş qaz hallarından fərqlənirlərmi? İkincisi, mayələrin atomları molekulları, ionları necə düzülüblər? Maye fazada atomlardan, molekullardan və ionlardan əmələ gəlmiş nizamlı strukturlar olan oblastlar varmı? Onların təbiətləri necədir və bir-biri ilə əlaqəlidirmi? Məsələn, maye arqonun təşkil olunduğu atomlar onun seyrəldilmiş qazdakı atomlarından fərqlənmirlər. Lakin maye arqonda hər bir atom orta hesabla səkkiz digər arqon atomları ilə əhatə olunmuşdur. Su bir-biri ilə əlaqədar olan H_2O molekullarından təşkil olunmuşdur və onlar bunu xatırladan fəza tor strukturunu yaradırlar. Göründüyü kimi, arqonun və suyun struktur elementləri dəqiq və aşkardırlar. Onların struktur elementləri demək olar ki, seyrəldilmiş qazlarda olduğu kimidir. Lakin bu sözləri metal üçün demək olmaz. Metalın struktur elementləri atomlar və demək olar ki, praktik sərbəst və kollektivləşmiş, lakin atomlarla vahid bir sistem təşkil edən elektronlardan ibarətdir. Metal buxarında belə strukturlar yoxdur.

Məlumdur ki, kristallardan fərqli olaraq mayelərdə dəqiq dispersiya qanunu olmadığından onların ciddi molekulyar nəzəriyyəsinə qurmaq çox çətindir. Ona görə də əksər hallarda mayələrin termodinamik parametrlərini onların molekulyar sabitləri ilə əlaqələndirən nəzəri tənlikləri tapmaq üçün müxtəlif modellərdən istifadə olunur. Məhlullar üçün ən sadə model əsasən kimyəvi quruluşuna və ölçülərinə görə bir-birinə identik molekullardan təşkil olunmuş ideal məhlul modelidir.

İdeal məhlullarda eyni və müxtəlif molekullar üçün molekullararası qarşılıqlı təsirlər bir-birinə bərabər olduğundan

həllolma istiliyi sıfır bərabərdir. Ona görə də molekulların paylanması onların istilik hərəkətləri ilə bağlıdır. İdeal məhlullar Raul qanununa tabedirlər və onların həllolma entropiyası Gibbsin ideal qazlar üçün müəyyən etdiyi

$$\Delta S^M = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6.117)$$

düsturundan istifadə etməklə hesablana bilər. Burada n_1 və n_2 – komponentlərin məhluldakı mollarının sayı, x_1 və x_2 isə komponentlərin mol payıdır.

İdeal məhlulun i komponentinin kimyəvi potensialı isə ideal qaz qarışığı üçün kimyəvi potensialın təyin olunduğu

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (6.118)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada μ_i^0 - standart hal üçün (təmiz maddə üçün) kimyəvi potensialın qiyməti, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, x_i – i -ci komponentin məhluldakı mol payıdır. İdeal məhlul modeli real məhlullara cavab vermir. Ona görə də real məhlulların termodinamik funksiyalarını hesablamaq üçün daha mürəkkəb modellərdən istifadə edirlər. Real məhlulların xassələrinin ideal məhlulların xassələrindən kənara çıxmasının kəmiyyət qanunauyğunluqlarını yalnız bəzi sinif real məhlullar üçün nəzərə almaq mümkündür.

Bu tip məhlullardan requlyar məhlulları göstərmək olar. Əmələgəlmə istiliyi sıfır olmayan ($\Delta H \neq 0$), lakin komponentlərinin molekullarının paylanması ideal məhlulda olduğu kimi (tam nizamsız) olan məhlulları *Gildenbrant requlyar məhlullar* adlandırmışdır. Bu o deməkdir ki, requlyar məhlullarında həllolma entropiyası ideal həllolma entropiyasına bərabərdir $\Delta S_m = \Delta S_{id}$ və ideallıqdan kənara çıxma $S_E = \Delta S_m - \Delta S_{id} = 0$ olur.

Requlyar məhlulların, eləcə də istənilən real məhlulun i -ci komponentinin kimyəvi potensialı, məlum olduğu kimi, aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (6.119)$$

Burada a_i - komponentin aktivliyi ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$), γ_i komponentin uçuculuğu, x_i – isə onun konsentrasiyasıdır. (6.118) və (6.119) ifadələrini tərəf-tərəfə çıxsaq,

$$\mu_i - \mu_{i,id} = RT \ln \gamma_i \quad (6.121)$$

alırıq. Termodinamikadan məlum olan

$$G \equiv U - TS + pV \equiv F + pV = H - TS \quad (6.122)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (6.123)$$

və

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} = \bar{V}_i; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} = \bar{U}_i \quad (6.124)$$

ifadələrini nəzərə alsaq, kimyəvi potensialların fərqini aşağıdakı tənliklə

$$\mu_i - \mu_{i,id} = [\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id}] - T(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) \quad (6.125)$$

ifadə edə bilərik. Burada H_i və \bar{S}_i , uyğun olaraq parsial entalpiya və entropiyadır. Beləliklə, aydın olur ki, real məhlulların xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən fərqi istilik ($\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id}$) və $(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) \cdot T$ entropiya kimi iki kəmiyyətlə xarakterizə olunur.

İdeal məhlulların əmələgəlmə istiliyi sıfır bərabər olduğundan

$$\bar{H}_{i,id} = H_i^0 \quad (6.126)$$

və

$$\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 = \bar{Q}_i \quad (6.127)$$

olur. Burada \bar{Q}_i real məhlulda parsial həllolma istiliyidir. Bir mol məhlulun tam əmələgəlmə istiliyinin qiyməti

$$Q = \sum x_i \cdot \bar{Q}_i \quad (6.128)$$

olacaqdır.

(6.125) tənliyindəki ikinci həddi aşağıdakı kimi yazı bilirik:

$$(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) = (\bar{S}_i - S_i^o) - (S_{i,id} - S_i^o) \quad (6.129)$$

İdeal məhlullardan az fərqlənən məhlullar qrupu (sinfi) üçün (6.129) ifadəsinin sol tərəfini sıfıra bərabər hesab edə bilirik. Bu o deməkdir ki, hər bir komponent verilmiş konsentrasiyalı məhlula keçdikdə onun parsial entropiyasının dəyişməsi ideal məhlul üçün uyğun kəmiyyətə bərabər olur.

$$\bar{S}_i - S_i^o = \bar{S}_{i,id} - S_i^o \quad (6.130)$$

Təmiz komponentlərdən 1 mol məhlul əmələ gəldikdə entropiyanın tam dəyişməsini (ΔS_{qar}) tapmaq üçün (6.130) ifadəsini konsentrasiyalar üzrə cəmləmək lazımdır:

$$\Delta S_{qar} = \sum x_i (\bar{S}_i - S_i^o) = \sum x_i (\bar{S}_{i,id} - S_i^o) \quad (6.131)$$

Bu ifadədəki birinci cəm ümumi hala, ikinci cəm isə reqlular məhlula aiddir. (6.130) və (6.131) ifadələri ödənilən məhlullar reqlular məhlullardır.

Entropiyanın ΔS_{qar} qiymətini asanlıqla tapmaq olar. Bunun üçün ideal məhlulun i komponentinin (6.118) kimyəvi potensialını aşağıdakı kimi yazıq:

$$\mu_{i,id} - \mu_i^o = RTx_i \quad (6.132)$$

Bu ifadəni diferensiallasıq və (6.130) –ü nəzərə alsıq,

$$\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id} = -R \ln x_i \quad (6.133)$$

olar. Beləliklə, bir mol ideal və eləcə də reqlular məhlul əmələ gəldikdə entropiyanın dəyişməsi bu məhlulun konsentrasiya-yası ilə müəyyən olunur və məlum konsentrasiya üçün asanlıqla hesablanı bilər. Bundan əlavə (6.119), (6.125) və (6.130) ifadələrindən istifadə edərək aktivlik əmsalı üçün

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_{i,id} = \bar{H}_i - H_i^o = Q_i \quad (6.134)$$

alarıq. (6.134) ifadəsindən görünür ki, məhlulun komponentinin aktivlik əmsalını tapmaq üçün onun parsial həllolma istili-yini (\bar{Q}_i) bilmək kifayətdir. Entropiyanın (6.133) dəyişməsi və parsial həllolma istiliyinin (6.134) ifadəsi birlikdə məhlulun reqlular olmasını təyin edən termodinamik şərtlərdir.

Bu sinif məhlullar üçün həmin termodinamik şərtləri molekulyar-kinetik nəzəriyyənin təsəvvürləri ilə müqayisə etmək olar.

Əgər (6.128) ifadəsində Q -nin qiyməti kiçikdirsə, onda güman etmək olar ki, məhlulda eyni adlı molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə müxtəlif adlı molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər bir-birindən bir o qədər də fərqlənmirlər. Ona görə də məhlulda komponentlərin molekullarının fəzada paylanması xotik xarakterini dəyişmir.

Başqa sözlə, eyni və müxtəlif adlı molekulların qarşılıqlı təsir enerjiləri arasındakı cüzi fərq eyni və müxtəlif molekulların yaratdığı molekulyar cütlərin sayını onların sayının orta statistik qiymətinə nəzərən artırır. (Molekulyar cüt dedikdə bir-biri ilə yalnız molekullararsı qüvvələrlə bağlı komponentlərin qonşu $A-A$, $B-B$ və $A-B$ molekullarının yaratdığı cütlər nəzərdə tutulur). Bu halda bu cütlərin cazibə qüvvələri molekulların xotik hərəkətlərini pozmaq üçün kifayət etmir. Belə məhlulların entropiyası cütlər əmələ gəlməyən ideal məhlulların entropiyasına bərabər götürülür. Sadə molekulyar-statistik hesablamalar bu tip (sinif) binar məhlulların birinci komponenti üçün aşağıdakı ifadəyə gətirib çıxarır.

$$\frac{\bar{Q}_1}{RT} = \ln \gamma_1 = \frac{V_1^o}{RT} \phi_2^2 \left[\left(\frac{\Delta U_1^o}{V_1^o} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2^o}{V_2^o} \right)^{1/2} \right]^2 = A(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2 \quad (6.135)$$

Burada V_1^o və V_2^o - təmiz maye komponentlərin molyar həcmələri, ΔU_1^o və ΔU_2^o - komponentlərin təmiz halda

buxarlanma enerjiləri; $\varphi_2 = \frac{n_2 V_2^0}{n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0}$ - ikinci komponentin

həcm payıdır və $\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^0}{V_i^0} \right)^{1/2}$ işarə edilmişdir. Mayelərin

qarışması zamanı onların həcmələrinin dəyişmədiyi qəbul olunur ($V_i^o = \bar{V}_i$). Bu sistemin ikinci komponenti üçün analoji tənlik

alınır. (6.135) ifadəsindəki $\frac{\Delta U_1^0}{V_1^0}$ və $\frac{\Delta U_2^0}{V_2^0}$ - kəmiyyətləri

konsentrasiyadan asılı olmayıb təmiz mayelərin vahid həcminə düşən molekullararası enerjilərinin fərqi xarakterizə edir. Əgər bu kəmiyyətlər hər iki təmiz maye üçün eyni olarsa, ideal məhlulda olduğu kimi $\ln \gamma_1 = 0$ olar.

Əgər bu enerjilər bir-birinə bərabər olmazlarsa, onda (6.135)-ə mətərizənin kvadratı daxil olduğu üçün ($\ln \gamma_1 > 0$), bu ifadə yalnız Raul qanunundan müsbət kənara çıxmalar olduqda istifadə oluna bilər. (6.135)-də məhlulun konsentrasiyasından asılı olmayan kəmiyyətləri b – sabiti ilə işarə etsək,

$$\ln \gamma_1 = b_1 \varphi_2^2; \quad \ln \gamma_2 = b_2 \varphi_1^2 \quad (6.136)$$

və

$$\begin{aligned} \bar{Q}_1 &= RTb_1 \varphi_2^2 = B_1 \varphi_2^2; \\ \bar{Q}_2 &= RTb_2 \varphi_1^2 = B_2 \varphi_1^2 \end{aligned} \quad (6.137)$$

alırıq. Burada $B_i = RTb_i$ işarə olunmuşdur. Komponentlərin həcmələri eyni olduqda ($V_1^0 = V_2^0$), $\varphi_1 \approx 1 - x$ və $\varphi_2 = x$ olduğundan

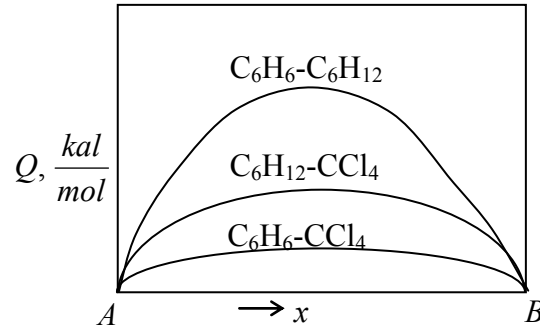
$$\bar{Q}_1 = Bx^2; \quad \bar{Q}_2 = B(1 - x)^2 \quad (6.138)$$

olar. Bu halda $B_1 = B_2$ və

$$Q_{qar} = (1 - x)\bar{Q}_1 + x\bar{Q}_2 = B(1 - x)x \quad (6.140)$$

alırıq. Burada simmetrik parabolik asılılıq requlyar məhlullar üçün 1 mol məhlulun əmələgəlmə istiliyininin x mol payından

asılılığını göstərir. Şəkil 6.16-da müxtəlif məhlullar üçün 1 mol requlyar məhlulun əmələ gəlməsi üçün lazım olan istiliyin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 6.16.

§6.15. Elektrolitlərin məhlulu. Zəif elektrolitlərin məhlulları

Duru məhlulların tabe olduğu qanunlarla (Raul qanunu, Henri qanunu, Vant-Hoff qanunu) VI fəsildə tanış olduq. Bu qanunlar bir çox təcrübi faktlarla təsdiq olunmuşlar. Lakin elə maddələr vardır ki, onların məhlulları yuxarıda göstərilən qanunlardan kənara çıxırlar. Belə maddələrə misal olaraq duzları, turşuları və qələviləri göstərmək olar. Bu maddələrin məhlullarında osmotik təzyiq, buxarın təzyiqinin azalması, qaynama və bərkimə temperaturlarının dəyişməsi ideal məhlullar üçün verilmiş konsentrasiyaya uyğun qiymətlərindən böyük olur. İdeal məhlullar, yəni Raul, Henri, Vant-Hoff qanunlarına tabe olan məhlullar üçün osmotik təzyiq (Π_0) əvvəllər göstəriləndiyi kimi

$$\Pi_0 = CRT \quad (6.141)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada C -məhlulun konsentrasiyası,

T -mütləq temperatur, R -qaz sabitidir. Bu tənliyi real məhlullara tətbiq etmək üçün Vant-Hoff izotonik əmsal adlanan (i) düzəliş əmsalı daxil etmişdir.

$$\Pi = iCRT \quad (6.142)$$

Bu əmsal hər bir məhlul üçün təcrübi olaraq onun buxarının təzyiqinin azalmasına, qaynama temperaturunun artmasına və ya donma temperaturunun azalmasına əsasən tapılır.

Raul və Vant-Hoff qanunlarına tabe olan məhlullar üçün konsentrasiyaya görə nəzəri hesablanmış qaynama temperaturunun azalmasını (ΔT_{qay}^0), bərkimə temperaturunun azalmasını (ΔT_{don}^0), osmotik təzyiqi Π_0 , bu qanunlara tabe olmayan məhlullar üçün isə həmin kəmiyyətləri uyğun olaraq, ΔT_{qay} , ΔT_{don} , Π -ilə işarə etsək, onda i izotonik əmsalını

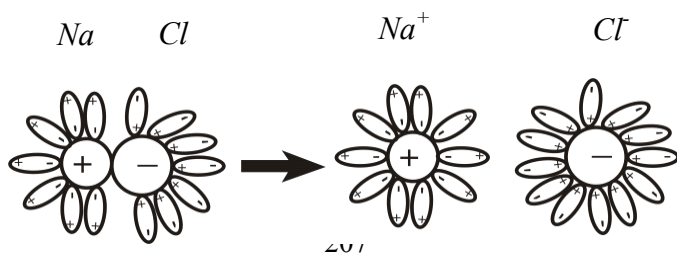
$$i = \frac{\Pi}{\Pi_0} = \frac{\Delta T_{qay}}{\Delta T_{qay}^0} = \frac{\Delta T_{don}}{\Delta T_{don}^0} \quad (6.143)$$

nisbətləri ilə ifadə etmək olar. Təcrübələr göstərir ki, i əmsalı duzların məhlullarının konsentrasiyası azaldıqca artır və onun qiyməti 2,3,4-tam ədədlərinə yaxınlaşır. Məsələn, birvalentli metallardan təşkil olunmuş duzlar və birəsaslı turşuların məhlulları üçün $i=2$ qiymətinə, ikivalentli metallardan əmələ gəlmiş duzların və ikiəsaslı turşuların məhlulları üçün $i=3$, konsentrasiyanın kifayət qədər kiçik qiymətlərində isə $i=2$ qiymətinə yaxınlaşır. Beləliklə, duzlar, turşular və əsaslar suda həll olaraq ekvimolekulyar miqdarda digər maddələrə nəzərən daha çox osmotik təzyiq yaradırlar.

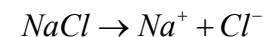
Qeyd edək ki, bəzi qazlarda da anoloji hadisələr müşahidə olunur. Qapalı qabda bəzi qazları qızdırdıqda onların təzyiqinin qiyməti Qey-Lyussak qanununa nəzərən hesablanmış qiymətindən daha böyük olur. Qazlarda bu hadisələr onun molekullarının dissosiasiya etməsi ilə izah olunur. Əgər, məsələn, fosfor 5-xlorid buxarı (PCl_5) tam dissosiasiyaya uğradıqda ($PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$) sabit həcmdə hissəciklərin sayı ilə mütənasib

olan təzyiq 2 dəfə artmalıdır. Əgər PCl_5 buxarı dissosiasiyaya qismən uğrayıbsa onun təzyiqi artacaq, lakin bu artım 2 dəfədən az olacaqdır. Məhlullarda osmotik təzyiqin qeyri-adi böyük olmasının həllolan maddənin hissəciklərinin daha kiçik hissəciklərə parçalanması ilə əlaqədar olduğunu fərz etmək təbii olardı (osmotik təzyiq, məlum olduğu kimi, məhlulun vahid həcmində həll olan maddənin hissəciklərinin sayı ilə müəyyən olunur). Bu fərziyyəni isveç alimi Arrenius irəli sürmüşdür. Duzların, turşuların və əsasların məhlulları daha bir xüsusiyyətə malikdirlər-onlar elektrik cərəyanını keçirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, susuz duzlar əsaslar, turşular və təmiz su elektrik cərəyanını keçirmirlər. Deməli, onlar suda həll olduqda sistem elə dəyişikliyə məruz qalır ki, bu dəyişikliklər alınan məhlulların elektrik keçirməsinə səbəb olurlar.

Beləliklə, duzların, əsasların və turşuların suda duru məhlullarının elektrik keçirməsi və onların bir sıra xassələrinin (bərkimə temperaturunun, qaynama temperaturunun, osmotik təzyiqinin) qeyri-elektrolit duru məhlulların uyğun xassələrindən fərqlənmələri Arrenius tərəfindən elektrolitin dissosiasiya, yəni həll olan maddənin hissəciklərinin ionlara parçalanması haqqında fərziyyəsinə gətirib çıxarır. Məhlullarda ionlara parçalanmış maddələr elektrolitlər adlanır. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə elektrolitlər suda həll olduqda onlar müsbət və mənfi ionlara dissosiasiya edirlər. Kationlar adlanan müsbət ionlara hidrogen və metalların ionları aiddir. Anionlar adlanan mənfi ionları isə turşu qalıqları ionları və hidroksid ionları aiddirlər. Elektrolit dissosiasiyaya misal olaraq xörək duzunun Na^+ və Cl^- ionlarına parçalanmasını göstərmək olar:



Şəkil 6.17.



Beləliklə, elektrolitlərin suda məhlullarının Vant-Hoff və Raul qanunlarına ilk baxışdan zidd olan xüsusiyyətləri izah edilir. Lakin Arrenius nəzəriyyəsi məhlullarda baş verən müəkkəb prosesləri nəzərə ala bilmədi. Beləliklə, bu nəzəriyyədə ionlara sərbəst hissəciklər kimi baxılmış, onların həlledici ilə qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınmamışdır. Lakin bu nəzəriyyədən fərqli olaraq Mendeleyev özünün həll olan maddə ilə həlledicinin qarşılıqlı təsirinə əsaslanmış elektrolit məhlulların kimyəvi və hidrotlaşma nəzəriyyəsinə vermişdir. Beləliklə, elektrolitlərin suda məhlullarında dissosiasiya etmiş ionların hidratlaşması ideyası bu iki nəzəriyyənin birləşməsinə səbəb oldu.

Polyar maddə həll olduqda molekulda əks işarəli yükə malik hissəciklər arasındakı qarşılıqlı cazibə zəifləyir və rabitə polyarlaşır. Bu onunla izah olunur ki, yüksək dielektrik nüfuzluğuna (ϵ) malik olan mühitdə ($\epsilon_{su}=81$) ionlar arasındakı cazibə qüvvəsi Kulon qanununa görə ϵ dəfə zəifləyir

$$F = R \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (6.144)$$

Dielektrik nüfuzluğu böyük olan mühitlərdə maddələr daha çox dissosiasiya edirlər. Xörək duzu kristalı suda həll olduqda suyun polyar molekulları müsbət qütbləri ilə xlor ionuna, mənfi qütbləri ilə isə natrium ionuna yönəlir və onları cəzb edərək mövcud rabitələri zəiflədirlər və $NaCl$ natrium və xlor ionlarına (6.143) şəklindəki sxem üzrə dissosiasiya edirlər. Bu zaman məhlulda olan ionlar solvatlaşmış (su mühitinə hidratlaşmış) olurlar. Həllolma prosesində ionların ayrılması üçün sərf olunan iş Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunan solvatasıya hesabına görülür.

Məhlulda ionların əmələ gəlməsi mexanizmi həm həllolma prosesində, həm də həllolmadan sonra ionlarla həlledicinin molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Su

məhlullarında hidrotasiya prosesi (solvatasiya) onların bütün xassələrində özünü biruzə verir. Məhluldan ayrıldıqdan sonra bütün elektrolitlər özündə müəyyən miqdarda kristallizasiya suyu saxlama qabiliyyəti və ya ionların yenidən birləşərək molekul əmələ gətirə bilməməsi məhz hidrotlaşma prosesi ilə bağlıdır. İon-dipol qarşılıqlı təsiri kiçik radiusa və eyni zamanda böyük yükə malik olan müsbət ionların (məsələn, Al^{+3}) hidrotasiyası zamanı daha intensiv olur. Elektrolitlərdə ionların dissosiasiyasının onların ölçülərindən asılılığı müxtəlif elektrolitlərin elektrikkeçiriciliklərini müqayisə etdikdə daha aşkar nəzərə çarpır (cədvəl 6.1).

Cədvəl 6.1

Xloridlər	Metal ionunun radiusu, A^0	Elektrikkeçiricilik	
		Ərimiş hall	0,01 N su məhlulunda
<i>LiCl</i>	0,60	166,6	92,1
<i>NaCl</i>	0,95	135,5	102,0
<i>KCl</i>	1,32	103,5	122,4
<i>CsCl</i>	1,69	66,7	125,2

İlk baxımdan gözləmək olar ki, kristallik halda xloridlərdə ionların radiusları *Li*-dan *Cs*-yə qədər artdığından ən böyük elektrikkeçiriciliyə (yürüklüyə) litium xlorid, ən kiçik elektrikkeçiriciliyə isə seziyum xlorid malik olmalıdır. Doğrudan da, ərimiş xloridlərin elektrikkeçiriciliyinin təcrübi öyrənilməsi bunu təsdiq edir. Lakin həmin xloridlərin sulu məhlullarının elektrikkeçiriciliyinin tədqiqi göstərir ki, ən böyük elektrikkeçiriciliyinə seziyum xlorid, ən kiçik elektrikkeçiriciliyinə isə litium xlorid malik olur. Buna səbəb çox kiçik radiusa malik olan litium ionlarının daha çox hidrotasiya olunması və bunun nəticəsində onların yerdəyişmə sürətlərinin (elektrikkeçiriciliyinin) digər ionlara nəzərən kiçik olmasıdır. Litium ionunun başqa ionlara nəzərən daha çox hidrotlaşmasına onun daha böyük hidrotlaşma enerjisinə malik

olması da təsdiq edir.

Hidrotlaşma enerjisi və ya hidrotlaşma istiliyi dedikdə ionun qaz halından məhlula köçürülməsi üçün lazım olan enerji (istilik) başa düşülür. İonların hidrotlaşma prosesinin əhəmiyyətini göstərmək üçün kalium xlorid kristalının suda həll olmasına baxaq. Kalium xlorid kristalını ionlara ayırmaq üçün 163 kkal/mol qədər enerji tələb olunur. Bu enerji əsasən hidrotlaşma enerjisi hesabına təmin olunur. Kalium xlorid üçün bu enerjinin qiyməti 159 kkal/mol-dur. Çatışmayan

$$\Delta E = (163 - 159) \text{ kkal/mol} = 4 \text{ kkal/mol}$$

qədər enerji isə istilik enerjisi (kT) hesabına ödənilir və beləliklə, həllolma prosesi ətraf mühətdən enerji (istilik) udulması ilə müşayiət olunur. Maraqlıdır ki, hidrotlaşma prosesində ionların özlərinin elektron örtükləri deformasiya edir (və onlar polyarlaşır) və bu da ionlar olan məhlulların rənglərinə təsir edir.

Qeyd etdiyimiz kimi, ionu qaz halından məhlula köçürmək üçün tələb olunan istilik və ya hidrotlaşma enerjisi ionla həlledicinin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini xarakterizə edir. Bir sıra ionların hidrotlaşma enerjisini K. Mişenko təcrübi olaraq təyin etmişdir. Alınan qiymətlər 6.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 6.2

İon	Hidrotlaşma istiliyi	İon	Hidrotlaşma istiliyi	İon	Hidrotlaşma istiliyi
H^+	263	Mg^{2+}	470	F^-	113
H_3O	110	Ca^{2+}	375	Cl^-	79
Li^+	121	Sr^{2+}	338	Br^-	72
Na^+	98	Ba^{3+}	312	J	63
K^+	80	Zn^{2+}	501	OH^-	116
Rb^+	74	Cd^{2+}	445	NO_3^-	72
Cs^+	63	Ag^+	109	SO_4^{2-}	243
NH_4^+	79	Te^+	80	$HCOO^-$	93

§6.16. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti

Əgər elektrolit məhlulunun ionları tam dissosiasiyaya uğrayıbsa, onun osmotik təzyiq və ona mütənəsb olan bütün kəmiyyətlər qeyri-elektrolitlərin məhlullarında müşahidə olunan qiymətlərindən tam ədədlər qədər böyük olacaqlar. Lakin təcrübələr göstərir ki, i əmsalı kəsr ədədlərə bərabər olur və məhlul durulaşdıqca tam ədədlərə yaxınlaşır. Arrenius bu təcrübə faktı izah etmək üçün hesab etmişdir ki, elektrolitin hamısı yox, bir hissəsi ionlara dissosiasiya edir və bu hissəni xarakterizə etmək üçün dissosiasiya dərəcəsi adlanan α kəmiyyətindən istifadə etmişdir.

Elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi verilmiş məhlulda onun ionlara parçalanmış molekullarının sayının (n) molekulların ümumi sayına (n_0) olan nisbətində deyilir.

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (6.145)$$

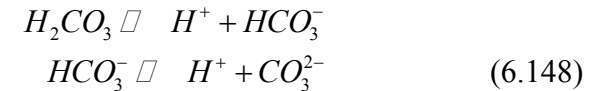
Müəyyən olunmuşdur ki, elektrolitləri dissosiasiya dərəcələrinə görə güclü və zəif elektrolitlərə bölmək olar. Güclü elektrolitlər su məhlullarında praktik olaraq tam dissosiasiya etmiş olurlar ($\alpha=1$). Güclü elektrolitlər üçün dissosiasiya dərəcəsi məna kəsb etmir və izotonik əmsalın tam ədəd olmaması başqa hadisələrlə bağlıdır. Zəif elektrolitlər qismən dissosiasiya edirlər və məhlulda ionlar və dissosiasiya etməmiş molekullar arasında dinamik tarazlıq yaranır. Güclü elektrolitlərə bütün duzları, praktiki olaraq bütün əsasları və turşuları, zəif elektrolitlərə isə əksər üzvi turşulara aid etmək olar.

Zəif elektrolitlərdə ionlar və molekullar arasında tarazlıq yarandığı halda kimyəvi tarazlıq qanunlarından istifadə edib sirkə turşusunun dissosiasiyası zamanı tarazlıq sabiti K üçün



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (6.147)$$

olduğunu yaza bilərik. Burada kəsrin surətində ionların konsentrasiyalarının hasili, məxrəcdə isə dissosiasiya olunmamış molekulların konsentrasiyasıdır. Zəif elektrolitlər üçün tarazlıq sabitini dissosiasiya sabiti də adlandırırlar. Dissosiasiya sabiti elektrolitin və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Bu kəmiyyət verilmiş elektrolitin dissosiasiya olunma qabiliyyətini xarakterizə edir. K böyük olduqda elektrolit daha asan dissosiasiya edir. Çoxəsaslı turşular və çoxvalentli metalların əsasları mərhələlərlə dissosiasiya edirlər. Məsələn, karbonat turşusu iki mərhələdə dissosiasiya edir.



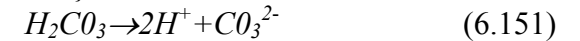
Dissosiasiya sabiti birinci proses üçün

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (6.149)$$

İkinci proses üçün isə

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (6.150)$$

olar. Yekun tarazlıq halı üçün



Dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \quad (6.152)$$

qiymətini alır. Göründüyü kimi, K_1 , K_2 və K kəmiyyətləri bir-biri ilə

$$K = K_1 K_2 \quad (6.153)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar. Mərhələli dissosiasiya halı üçün

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots \quad (6.154)$$

bərabərsizliyi ödəyir. Bu onunla izah olunur ki, ionu neytral molekuldan qoparmaq üçün lazım olan enerji minimum olub, sonrakı mərhələdəki dissosiasiya üçün lazım olan enerjiden kiçik olur.

İki iona parçalanan elektrolitin konsentrasiyasını C -ilə verilmiş məhlulda dissosiasiya dərəcəsinə α ilə işarə etsək, hər bir ionun məhlulda konsentrasiyası $C \cdot \alpha$, dissosiasiya etməmiş molekulların konsentrasiyası isə $C(1-\alpha)$ -olur. Onda dissosiasiya sabiti üçün tənlik aşağıdakı kimi olar

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad (6.155)$$

və ya

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \quad (6.156)$$

Dissosiasiya dərəcəsinə bilərək bu ifadə vasitəsi ilə verilmiş konsentrasiya üçün dissosiasiya sabitinin qiymətini hesablamaq olar. Bu ifadə Ostvaldın durulaşdırma qanunu adlanır. Sadə halda elektrolitin dissosiasiyası zəif olduqda ($\alpha \ll 1$), (6.156) ifadəsinə görə

$$K \cong \alpha^2 C \quad \text{və ya} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (6.157)$$

alınır. Bu düsturdan görüldüyü kimi, məhlulu durultduqca onun dissosiasiya dərəcəsi artır. Bir sıra zəif elektrolitlər üçün dissosiasiya sabitinin qiymətləri (6.3)-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 6.3

Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)	Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)
adı	kimyəvi formulu		adı	kimyəvi formulu	
Azot turşusu	HNO ₂	4·10 ⁻⁴	Karbonat turşusu	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻² =K ₁ 4,7·10 ⁻¹¹ =K ₂
Hidrogen neroksid	H ₂ O ₂	K ₁ =10 ⁻¹² K ₂ =10 ⁻²⁵	Sirkə turşusu	CH ₃ CO OH	2·10 ⁻⁵
Silikat turşusu	H ₂ SiO ₃	K ₁ =10 ⁻¹⁰ K ₂ =10 ⁻¹²	Hidrogen ftoru	HF	7·10 ⁻⁴
Sulfat turşusu	H ₂ SO ₃	K ₁ =2·10 ⁻² K ₂ =6·10 ⁻⁶	Sianit turşusu	HCN	8·10 ⁻¹⁰
Hidrogen sulfid	H ₂ S	K ₁ =6·10 ⁻⁸ K ₂ =10 ⁻¹⁴	İmmonium hidroksid	NH ₄ OH	2·10 ⁻⁵

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, dissosiasiya sabiti verilmiş elektroliti xarakterizə edir. Sabit temperaturda verilmiş həlledici üçün dissosiasiya sabiti dəyişmir. Dissosiasiya dərəcəsi isə məhlulun verilmiş konsentrasiyasında elektroliti xarakterizə edir və konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişir. Konsentrasiya artdıqca ionların məhlulda toqquşma rekombinasiya etmə, yəni onların birləşib neytral molekula çevrilməsi ehtimalı artır. Bu isə elektrolitin dissosiasiya dərəcəsinə azaldır və tərsinə, konsentrasiyanın azalması α -nı artırır və o vahidə yaxınlaşır (tam dissosiasiya halı)

§6.17. Güclü elektrolitlərin məhlulları

Hələ özünün ilk elmi işlərində Mendeleev elektrolitik dissosiasiya hipotezini tənqid etmiş və göstərmişdir ki, bir çox hallarda bu hipotez bəzi təcrübi nəticələri izah edə bilmir. Bu məsələlərin sonrakı tədqiqi güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsinin yaranmasına gətirib çıxardı. Güclü elektrolitlərin əsasında həm duru, həm də qatı məhlullarda onların tam dissosiasiya etməsi

prinsipi dururdu. Deyilənlər elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsi və ionların məhlulda hidratlaşması mexanizmləri haqqındakı təsəvvürlərlə uyğun gəlirdi. Bundan əlavə güclü elektrolitlərin məhlullarının optik və spektral xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, məhlulun dissosiasiya etməmiş molekulların mövcudluğu müşahidə olunmur.

Zəif elektrolitlər üçün elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi hər verilmiş cüt ionların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini, molekulların dissosiasiya etməsini və ionların birləşərək molekul əmələ gətirməsi proseslərini öyrənir.

Güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsində isə hər bir ionun onu əhatə edən hər iki yüklü bütün ionlarla qarşılıqlı təsirləri öyrənir. Güclü elektrolitin məhlulunda eyni işarəli ionlar bir-birini dəf etdiyindən və müxtəlif işarəli ionlar isə bir-birini cəzb etdiyindən ionların və həlledici molekullarının xaos hərəkatinə baxmayaraq məhlulda bir ion ona yaxın ətrafda yerləşən əks yüklü ionlarla və uzaqda yerləşən eyni yüklü ionlarla əhatə olunmuşdur. Beləliklə, məhlulda ionlar qeyri-bərabər paylanırlar və hər bir ion, ion atmosferi ilə əhatə olunur. Eyni zamanda ion atmosferinin hər bir ionu onu əhatə edən başqa ion atmosferinin mərkəzi olur. Beləliklə, nəticədə məhlulun bütün həcmi boyu ionların müəyyən qanunauyğunluqla yerləşməsi meyli yaranır. İonların bu cür paylanması (yerləşməsi) onların ion kristallarındakı paylanmasını xatırladır, lakin onlardan ionlararası məsafələrin böyüklüyü ilə və sistemdə həlledicinin mövcudluğu ilə fərqlənirlər. Həlledicinin molekulları ionlararası fəzanı doldurmaqla yanaşı bu ionlarla qarşılıqlı təsire girərək solvatlar (hidratlar) əmələ gətirirlər. Bu qarşılıqlı təsir həm ionların, həm də həlledicinin molekullarına təsir göstərir. Sözsüz ki, məhlulun hissəciklərin istilik hərəkatı ionların yerləşməsindəki qanunauyğunluqları müəyyən qədər pozur.

Güclü elektrolitlərin məhlullarında ionların konsentrasiyası verilmiş konsentrasiyada zəif elektrolitlərə nəzərən böyük

olduğundan onların (ionların) arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir nisbətən böyük qiymətə malik olur.

Güclü elektrolitlərdə hər ionun ətrafında «ion atmosferinin» olması verilmiş potensiallar fərqi onları sərbəst hərəkatını məhdudlaşdırır. Bu səbəbdən güclü elektrolitin elektrikkeçiriciliyi onun tam dissosiasiya etmiş olduğu halda gözlənilməyindən kiçik olur. Bu fakt elektrolitin qismən dissosiasiya etməsi ilə deyil, müxtəlif işarəli ionların bir-birini qarşılıqlı cəzb etməsi ilə əlaqədardır.

Arreniusun elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi güclü elektrolitlərə tətbiq edildikdə bir sıra çətinliklərlə üzləşmişdir. Məhlulların və onların komponentlərinin xassələrinə və məhlulun konsentrasiyasına əsaslanaraq aktivliyin hesablanması mümkün olmamasıdır. Təcrübələr göstərmişdir ki, elektrolitin xassələri yalnız onun öz ionlarının xassələrindən yox, eyni zamanda başqa ionların da xassələrindən asılıdır.

Güclü elektrolitlərin əsası Debay və Hükkel tərəfindən qoyulmuş statistik nəzəriyyəsi, ionlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin məhlulların müxtəlif xassələrinə təsirini öyrənir. Bu nəzəriyyə ionların ion atmosferi ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq onun radiusu ilə elektrolitin konsentrasiyası arasındakı əlaqəni, ionların hərəkatı zamanı ion atmosferinin bərpasının sürətini (relaksasiya müddətlərini), məhluldan cərəyanın keçməsinə xarakterizə edən bir sıra proseslərin mexanizmini öyrənir.

Xarici sahə olmadıqda ion atmosferi simmetrikdir və mərkəzi iona təsir edən qüvvələr qarşılıqlı kompensə olunurlar. Əgər məhlula sabit elektrik sahəsi tətbiq edilərsə, müxtəlif işarəli ionlar əks istiqamətdə yerdəyişməyə məruz qalacaqlar. Bu zaman hər bir ion hər hansı bir istiqamətdə, onu əhatə edən ion atmosferi isə əks istiqamətdə hərəkat edəcəklər. Bunun nəticəsində ionun istiqamətlənmiş hərəkatı yavaşayacaqdır və məhluldan vahid zamanda keçən ionların sayı-cərəyan şiddəti azalacaqdır. Məhlulun konsentrasiyası böyük olduqca ion

atmosferinin məhlulun elektrikkeçiriciliyinə tormozlayıcı təsiri özünü daha çox büruzə verəcəkdir. Bu zaman elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi azalacaqdır. Kalium xloridin (*KCl*) suda məhlulunda $t=18^{\circ}\text{C}$ -də elektrikkeçiriciliyin son qiymətlərinə görə hesablanmış dissosiasiya əmsalının konsentrasiyadan asılılığı cədvəl 6.4-də göstərilmişdir.

Cədvəl 6.4

KCl konsentrasiya	Dissosiasiya dərəcəsi (α,%)
0,01	94,2
0,1	86,2
1,0	75,6
2,0	71,2

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, dissosiasiya əmsalının konsentrasiya artdıqca azalması ionların birləşib molekul əmələ gətirilməsi ilə yox, ion atmosferinin tormozlayıcı təsirinin artması ilə izah olunur. Analoji olaraq ionlararası cazibə və itələmə qüvvələri osmotik təzyiqin qiymətinə təsir göstərir. Elektrolitin tam dissosiasiya etməsinə baxmayaraq, osmotik təzyiqin qiyməti hissəciklərin artmış sayına uyğun qiymətindən az olur. Ümumiyyətlə, güclü elektrolitlərin məhlullarının konsentrasiyadan asılı olan xassələri onların tam dissosiasiyaya nəticəsində alınmalı olan ionların sayına uyğun gəlmir. Elə bil ki, ionların sayı tam dissosiasiyaya uyğun saydan azdır. Ona görə də məhlulda ionların halını qiymətləndirmək üçün konsentrasiyadan yox, aktivlikdən (a) istifadə olunur. Bu hal üçün aktivlik məhlulun konsentrasiyasının (c) aktivlik əmsalının (f) hasilinə bərabərdir.

$$a = f \cdot c \quad (6.158)$$

Aktivlik əmsalı müxtəlif ionlar üçün müxtəlif olub, eyni zamanda məhlulun konsentrasiyasından da asılıdır. Termodinamik tənliklərdə konsentrasiyanın əvəzinə aktivlik

götürülsə, bu tənliklər verilmiş məhlullar üçün tətbiq oluna bilər.

Qatı məhlullarda aktivlik əmsalı adətən vahiddən kiçik olur və məhlulu durultduqda onun qiyməti vahidə yaxınlaşır. Aktivlik əmsalının vahiddən kiçik olması ionlar arasında onları bir-birinə bağlayan qarşılıqlı təsirin artması ilə, onun qiymətinin vahidə yaxınlaşması isə ionlararası qarşılıqlı təsirin zəifləməsi ilə izah olunur. Doğrudan da, kiçik konsentrasiyalı (duru) məhlullarda ionlararası orta məsafə o qədər böyük olur ki, ionlararası qüvvələr praktik olaraq sıfıra bərabər olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, duru məhlullarda ionların təbiəti aktivlik əmsalına az təsir göstərir. Verilmiş ionun aktivlik əmsalı onun yükündən və məhlulun ion qüvvəsindən – məhluldakı bütün ionların konsentrasiyalarının onların yüklərinin kvadratına hasillərinin cəmindən asılıdır. İon qüvvəsi aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$J = \frac{1}{2} (C_1 q_1^2 + C_2 q_2^2 + \dots + C_n \cdot q_n^2) = \frac{1}{2} \sum_n C_n q_n^2 \quad (6.159)$$

Burada C_1, C_2, \dots, C_n – məhluldakı ionların konsentrasiyaları, q_1, q_2, \dots, q_n – isə onların yükləridir.

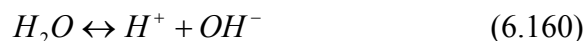
Qeyd etmək lazımdır ki, güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsi qurulduqda bir sıra sadələşmələr qəbul edilmişdir. Ona görə də bu nəzəriyyə yalnız çox kiçik konsentrasiyalı məhlullar üçün tətbiq oluna bilər. Əvvəla, ionların solvatasiyası (həllədiçi su olduqda hidratasiyası) bu nəzəriyyədə əks olunmur. Daha sonra ayrı-ayrı ionların qarşılıqlı təsirini nəzərə almaq əvəzinə ionun onu əhatə edən ion atmosferi ilə qarşılıqlı təsirinə baxılır və mərkəzi iondan olan məsafədən asılı olaraq ion atmosferində yükün sıxlığı hesablanır. Bu hesablama mərkəzi ionun yaratdığı qüvvə sahəsində ionların statistik paylanma qanununun tətbiqinə əsaslanır. Sahənin potensialını hesablamaq üçün ion atmosferini təşkil edən ayrı-ayrı yüklərin əvəzinə ion atmosferinə uyğun kəsilməz sahə ilə əvəz etmək yalnız səlt mühitlər üçün yarayan və sadə elektrostatik qanunlardan istifadə etməyə imkan verir.

Bu işə alınan nəticənin bəzən səhv olmasına gətirir.

Bütövlükdə haqqında danışılan nəzəriyyə konsentrasiyası (0,01-0,05 n) olan məhlullar üçün kifayət qədər dəqiqliklə tətbiq oluna bilər. Lakin fiziki metodlarla əsaslanan bu nəzəriyyə məhlulda, sözsüz ki, mövcud olan kimyəvi qarşılıqlı təsirləri nəzərə almır.

§6.18. Suyun dissosiasiyası. Hidrogen göstəricisi

Təmiz su cərəyanı çox pis keçirməsinə baxmayaraq ölçülə bilən elektrikkeçiriciliyinə malikdir. Bunun səbəbi suyun molekullarının çox cüzi də olsa, hidrogen və hidroksil ionlarına dissosiasiya etməsidir.



Məlumdur ki, hidrogen ionları (H^+) həmişə hidroksonium (H_3O^+) ionunu əmələ gətirir. Lakin bunun ümumi nəticələrə təsir etmədiyini nəzərə alaraq sadəlik üçün biz hidrogen ionunu H^+ kimi götürəcəyik.

Suyun dissosiasiya sabitini yazsaq,

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (6.161)$$

alırıq. Burada $[H^+]$ - hidrogen ionlarının, $[OH^-]$ - hidroksil ionlarının, $[H_2O]$ - su molekullarının konsentrasiyasıdır. Təmiz suyun elektrikkeçiriciliyinin qiymətinə əsasən hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyasını hesablamaq olar. Bu konsentrasiyanın qiyməti $t=25^{\circ}C$ -də 10^{-7} mol/litr olur.

(6.161)-ə əsasən

$$[H^+][OH^-] = [H_2O] \cdot K \quad (6.162)$$

ifadəsini yazsaq.

Suyun dissosiasiya dərəcəsi çox kiçik olduğundan onun dissosiasiyaya uğramamış ionlarının sayı (konsentrasiyası) praktiki

olaraq suyun ümumi konsentrasiyasına, yəni $[H_2O]=55,55$ mol olacaqdır. Onda (6.162) tənliyində $[H_2O] \cdot K$ hasilini yeni K_{H_2O} sabiti ilə əvəz etsək,

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad (6.163)$$

alırıq. (6.163) düsturu göstərir ki, su və duru su məhlulları üçün sabit temperaturda hidrogen və hidroksid ionlarının konsentrasiyalarının hasilini sabit kəmiyyətdir. Bu sabitin qiymətini (6.163) düsturunda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyalarını yazmaqla da almaq olar. Təmiz suda $t=25^{\circ}C$ olduqda, $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol / litr olduğundan

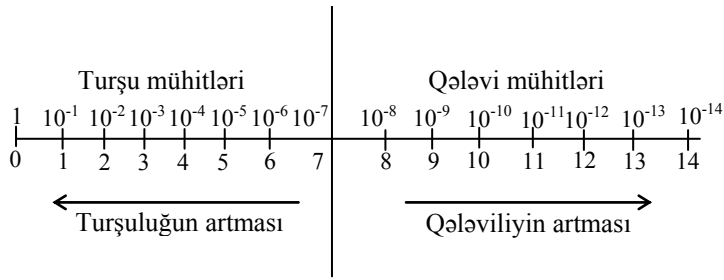
$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (6.164)$$

alınır.

Hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları bərabər olan məhlullar neytral məhlullar adlanır. Turş mühitlərdə hidrogen ionlarının, qələvi mühitlərdə isə hidroksil ionlarının konsentrasiyası böyük olur. Lakin onların hasilini həmişə sabit qalır. Beləliklə, neytral məhlullar üçün $[H^+] = 10^{-7}$ mol / litr, turş məhlullar üçün $[H^+] > 10^{-7}$ mol / litr, qələvi məhlullar üçün isə $[H^+] < 10^{-7}$ mol / litr olur. Məhlulların turşuluğu və qələviliyini başqa əlverişli üsulla da göstərmək olar. Bunun üçün hidrogen ionunun konsentrasiyası əvəzinə bu konsentrasiyanın ədədi qiymətinin onluq loqarifmi mənfi işarə ilə götürülür. Bu kəmiyyət hidrogen göstəricisi adlanır və pH ilə işarə olunur.

$$pH = -\lg[H^+] \quad (6.165)$$

Əgər $[H^+] = 10^{-7}$ mol / litr olarsa, onda $pH=7$ olar. Beləliklə, neytral məhlul üçün $pH=7$, turş məhlul üçün $pH<7$ və qələvi məhlul üçün $pH>7$ olacaqdır. Hidrogen ionlarının konsentrasiyası və hidrogen göstəricisi şəkil 6.18-də göstərilmişdir.



Şəkil 6.18

§6.19. Güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsinin əsasları

Güclü elektrolitlərin Debay və Hükkel statistik nəzəriyyəsi verilmiş ionun ətrafında ionların paylanması öyrənmək üçün Bolsman paylanmasından istifadə olunduğundan bu nəzəriyyə statistik nəzəriyyə adlanır və sadələşdirilmiş fiziki mülahizələr əsasında yaradılmışdır. Ona görə də bu nəzəriyyədən alınan nəticələr məhlulun komponentləri arasındakı əsl münasibətləri tam əks etdirmir. Bu nəzəriyyədə ionlar məlum dielektrik nüfuzluğu (ϵ) olan mühitdə yerləşmiş nöqtəvi yüklər kimi qəbul olunur. İonun bilavasitə yaxınlığında dielektrik nüfuzluğunun qiyməti makroskopik cisim üçün müəyyən olunmuş sabit kimi götürülür. Sadələşdirilmiş fiziki mənzərə ion atmosferinin potensialını, yükləri əhatə edən fəzada onların orta sıxlığını, ionun kimyəvi potensialını, ion atmosferinin əmələgəlmə enerjisini və verilmiş elektrolitin aktivlik əmsalının konsentrasiyadan və bütün yüklərin sayından asılılığını təxmini hesablamağa imkan verir.

Bu nəzəriyyədə ilkin sadələşdirmələr onun tətbiqini yalnız duru məhlullar üçün məhdudlaşdırır. Lakin bu statistik nəzəriyyə elektrolitlərin Arrenius nəzəriyyəsinə nisbətən irəliyə

doğru böyük bir addım olmuşdur. (Ümumi halda, məhlulun konsentrasiyasının aktivlik əmsalına təsirinin qiymətləndirilməsi bu nəzəriyyənin böyük nailiyyətidir). Biz konsentrasiyanın aktivlik əmsalına təsirinin hesablanmasının bütün ardıcılığı ilə təsvir etməyib yalnız müəyyən vacib mərhələləri göstərməklə kifayətlənəcəyik.

Tutaq ki, hər hansı verilmiş ion dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdə yerləşmişdir. İonu əhatə edən oblastda müxtəlif işarəli ionlar eyni işarəli ionlara nəzərən daha tez-tez görüşəcəklər. İonu əhatə edən fəzadakı sahənin φ - potensialı ionun yaratdığı φ_{ion} potensialı ilə ion atmosferinin yaratdığı φ_{atm} potensialının cəminə bərabər olacaqdır.

$$\varphi = \varphi_{ion} + \varphi_{atm} \quad (6.166)$$

Bolsman paylanmasına görə $n_i = n_o e^{-\frac{E_i}{kT}}$, n_o - məlum olduqda E_i –enerjisinə malik olan hissəciklərin sayını tapmaq olar. Bu hissəciklərin orta enerjisini sıfıra bərabər qəbul etsək, onda E_i – enerjisi həmin hissəciklərin sıfır qəbul olunmuş orta enerjisindən nə qədər artıq olduğunu göstərəcəkdir.

Bu halda bu artıq enerji ionun ətrafında verilmiş ν həcmində yerləşmiş yüklə orta Ψ - potensialının hasilinə bərabər olacaqdır. Bu yükün qiyməti

$$q = nze \quad (6.167)$$

olacaqdır. Onda kationlar (q_+) və anionlar (q_-) üçün uyğun olaraq

$$q_+ = n_+ z_k \cdot e \quad \text{və} \quad q_- = n_- z_{an} \cdot e \quad (6.168)$$

olacaqdır. Burada e –elektronun yükü, Z – ionun valentliyi, n_+ və n_- mərkəzi ionun əhatəsində vahid həcmdə olan kation və anionların sayıdır.

Verilmiş ionun sahəsinin təsiri olmadığı oblastda vahid həcmdə olan kation və anionların sayını, uyğun olaraq, n_0^+ və n_0^- ilə işarə etsək, onda n_0 üçün

$$n_{0k} = n_0^+ \cdot \nu \quad \text{və} \quad n_{0a} = n_0^- \cdot \nu \quad (6.169)$$

alarıq. Buradan n_+ və n_- üçün

$$n_+ = \nu \cdot n_0^+ \cdot e^{\frac{\psi \cdot Z_k \cdot e}{kT}} \quad (6.170)$$

$$n_- = \nu \cdot n_0^- \cdot e^{\frac{\psi \cdot Z_a \cdot e}{kT}} \quad (6.171)$$

qiymətləri alınır.

Bu tənliklər ionların konsentrasiyasının ν - həcmindəki potensialdan asılılığını göstərir.

Yükün sıxlığının orta qiymətinin

$$\rho = n_+ Z_k \cdot e - n_- Z_a e \quad (6.172)$$

olduğunu nəzərə alsaq və (6.170) və (6.171) ifadəsini (6.172)-də yerinə yazıb $Z_k = Z_a$ (məsələn, HCl , $NaCl$ və üçün) qəbul etsək,

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} (Z_k^2 \cdot n_0^+ + Z_a^2 n_0^-) \psi \quad (6.173)$$

alarıq. Elektrolitlərin qarışığı üçün isə bu ifadə daha ümumi şəkil alır.

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} \psi \sum Z_i^2 \cdot n_i \quad (6.174)$$

ψ - potensialı kiçik ν həcmi ilə mərkəzi ion arasındakı məsafədən asılı olacaqdır.

Puasson tənliyindən

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (6.175)$$

istifadə etməklə aparılan nəzəri təhlil nəticəsində yükün sıxlığı (ρ) və ion atmosferinin ψ potensialı üçün aşağıdakı ifadələr alınır:

$$\rho = -\frac{eZ}{4\pi} x^2 \frac{e^{-x \cdot r}}{r} \quad (6.176)$$

$$\psi = -\frac{eZ}{\epsilon} \left(\frac{1 - e^{-x \cdot r}}{r} \right) \quad (6.177)$$

Burada eZ – ion atmosferinin ümumi yükü, x – ion atmosferinin sıxlığının mərkəzi iona qədər məsafədən asılı olan mürəkkəb funksiyadır. Müəyyən edilmişdir ki, bəzi hallarda bu kəmiyyətin tərs qiyməti

$$\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi r^2}} \quad (6.178)$$

ion atmosferinin radiusunu xarakteriz edir. (6.174) ifadəsindəki

$\rho = \sum n_i Z_i^2$ - kəmiyyəti məhlulda olan bütün ionların mərkəzi iona təsirini, yəni elektrolitin aktivlik əmsalını xarakterizə edir və yuxarıda adlandırıldığı kimi məhlulun ion qüvvəsidir. x – kəmiyyəti ionun potensial enerjisini hesablamağa imkan verən daha bir ifadəyə daxil olur. İonun potensial enerjisi ion atmosferinin mövcudluğu ilə nəticədə bağlı yükü olmayan (yüksüz) hissəciyin potensial enerjisindən böyük olacaqdır. İonun bu artıq enerjisini x – funksiyası ilə ifadə etmək olar.

$$W_{ion} = -\frac{Z_i^2 e^2}{3\epsilon} x \quad (6.179)$$

$Z_i - i$ -ci ionun yüküdür.

Göstərmək olar ki, potensial enerji (W) konsentrasiyadan

$$W \sim c^{3/2} \quad (6.180)$$

ifadəsinə uyğun şəkildə asılıdır. Burada $c - \frac{q - ion}{l}$ ilə ifadə olunan konsentrasiyadır.

Digər tərəfdən, məlum olduğu kimi, ionun kimyəvi potensialı aktivlikdən (a) asılıdır.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln c \cdot \gamma \quad (6.181)$$

Burada γ - aktivlik əmsalıdır. μ_0 – ideal məhlul üçün kimyəvi potensial, W kəmiyyəti isə sabit təzyiqdə və temperaturda ion

atmosferinin yaranması üçün lazım olan işdir və Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsinə bərabər olduğundan

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} \right)_{P,T} \quad (6.182)$$

yaza bilərik. Sərbəst enerjinin (G) yerinə x ilə ifadə olunmuş (W)-nin qiymətini yazsaq, göstərmək olar ki, $A_+^{Z_1} B_-^{Z_2}$ tipli elektrolitlər üçün

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot Z_1 Z_2 \sqrt{J} \quad (6.183)$$

olur. Burada A – dielektrik nüfuzluğundan və temperaturdan asılı sabitdir. Su məhlulları üçün $T=25^\circ\text{C}$, $A=0,50$ olduğundan,

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,50 Z_1 Z_2 \sqrt{J} \quad (6.184)$$

olar. Hesablamalar göstərmişdir ki, əgər ion nöqtəvi yük kimi götürülməyib, onun müəyyən sonlu həcmə malik olduğu nəzərə alınarsa (6.184) ifadəsi

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A Z_1 \cdot Z_2 \sqrt{J}}{1 + B \cdot a \sqrt{J}} \quad (6.185)$$

şəklinə düşər. Burada a elektrolit ionunun effektiv diametridir. Elektrostatik nəzəriyyədən alınan nəticələr təcrübi faktlarla üst-üstə düşür. Lakin ionhəlledici arasındakı qarşılıqlı təsirin nəzərə alınmaması bu nəzəriyyənin tətbiqini duru məhlullarla məhdudlaşdırır.

VII Fəsil Makromolekulların məhlulları

§7.1. Makromolekulların məhlullarının özlülüyü

Yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) məhlulları kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları ilə müqayisədə bir sıra xarakterik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Məsələn, bu məhlullar temperaturdan kəskin asılı olan, konsentrasiyadan xətti asılı olmayan, məhlulun axma sürətinin qiymətindən asılı olaraq dəyişən, «anomal» böyük özlülüyə malik olan məhlullardır. Polimer məhlullarının özlülüynün göstərilən bu xüsusiyyətlərinin səbəblərinin tam məlum olmamasına baxmayaraq təcrübi faktlar və nəzəri hesablamalar onların xassələrini əvvəlcədən bilməyə və onların alınmasında baş verən texnoloji prosesləri idarə etməyə imkan verirlər. Polimer məhlullarının tədqiqində təmiz mayələrin quruluşlarının nəzəriyyəsinin və özlülüklərinin mexanizminin öyrənilməsi sahəsində əldə olunan nəticələrə əsaslanmaq olar. Lakin buna baxmayaraq həm kiçikmolekullu, həm də yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının özlülüklərini tədqiq etdikdə bir çox çətinliklər meydana çıxır.

Əgər məhlulda eyni növ molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir ilə müxtəlif növ (tip) molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir eyni olarsa, başqa sözlə, əgər aktivləşmə enerjisi məhlulun konsentrasiyasından asılı olmazsa, onda məhlulun özlülüynün konsentrasiyadan asılılığı xətti asılılıq olardı.

Lakin müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən E_{12} adgeziya enerjisi eyni növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən kogeziya enerjisinə nəzərən üstünlük təşkil etdikdə ($2E_{12} > E_{11} + E_{22}$) U_{12} aktivləşmə enerjisi U_{11} və U_{22} -dən böyük olmalıdır ($U_{12} > U_{11}, U_{22}$). Ona görə də aktivləşmə enerjisinin orta qiyməti konsentrasiya (c) artdıqda artır və η - c əyrisi maksimumdan keçir. Əksinə, $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$

və $U_{12} < U_{11}, U_{22}$ olduqda isə η - c əyrisi minimumdan keçir. Frenkel təmiz mayələrdə olduğu kimi məhlullarda da

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta u}{KT}} \quad (7.1)$$

olduğunu qəbul edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, özlülüynün loqarifmi ilə müxtəlif və eyni növ molekulların aktivləşmə enerjilərinin fərqi arasında sadə xətti asılılıq mövcud olmalıdır.

$$\lg \eta = \text{const} + (\Delta U_{12} - \Delta U_{11})c \quad (7.2)$$

Lakin aydındır ki, məhlulda həll olan maddənin və həlledicinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir olduğundan nə özlülüynün, nə də onun loqarifminin sadə additivliyi ola bilməz və yekun özlülük əmsalının öz ifadəsində müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən əlavə hədd daxil olmalıdır. Bu vəziyyət müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən nəzərə alınaraq η - c əyrisinin adgeziya və kogeziya enerjilərinin nisbətlərindən asılı olan müxtəlif formalarını izah edən müxtəlif mürəkkəb düsturlar verilmişdir. Yuxarıda deyilənlər və düsturlar həlledici ilə həll olan maddələrin molekullarının ölçülərinin təxminən eyni tərtibdə olduğu kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları üçün doğrudur. Lakin bu düsturları həll olan maddənin və həlledicinin molekullarının ölçüləri bir-birindən çox fərqli olan məhlullar üçün tətbiq etmək mümkün olmur. Bu halda aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi bu sistemlərin özlülüynü bir o qədər dəyişmir və məhlulda aktivləşmə enerjisini həlledicinin aktivləşmə enerjisinə bərabər götürmək olar. Lakin (7.1) düsturundakı eksponentin A əmsalı həlledicinin özlü axmasının xarakterinin dəyişməsi hesabına kəskin sürətdə dəyişir. Bu isə həlledicinin molekullarının onda həll olmuş makromolekullar və asılmış hissəciklərə yapışması ilə əlaqədardır. Belə qarşılıqlı təsir mayədə sürət qradiyentinin bərabər paylanmasını pozur. Qeyd edək ki, makromolekul və mayədə asılmış zərrəciklərin ölçüləri böyük olduqca sürət qradiyentinin bərabər paylanması daha çox pozulur. Polimer məhlullarının qeyri-adi

böyük özlülüyə malik olması məhz yuxarıda qeyd olunanlarla izah olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının, eləcə də kolloid məhlulların özlülükləri əsasən məhlulda mövcud olan həndəsi və hidrodinamik amillərdən asılıdır.

§7.2. Sferik hissəciklərin suspenziyasının özlülüğü

Sferik hissəciklərin suspenziyasının nəzəriyyəsi Eynşteyn tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyədə qəbul olunur ki, mayədə asılı vəziyyətdə olan hissəciklər onun tərəfindən islanır, hissəciklərin ölçüsü həlledici molekullarının ölçüsündən çox böyük, məhlulun yerləşdiyi qabın ölçüsündən isə kiçikdir. Suspenziyanın konsentrasiyası o qədər kiçikdir ki, suspenziya hissəciklərinin arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olar. Mayədə asılmış halda olan hissəcik maye seli ilə bütöv sistem təşkil edərək hərəkət edir və ona görə də onun tutduğu həcm (ψ) daxilində sürətin qradienti sıfır bərabər olur.

Əgər hissəcikdən çox uzaq nöqtələrdə mayenin axma sürəti sabit qalarsa, onda mayenin hissəciyinin sürətinin normal komponentinin olmaması mayenin onu bilavasitə əhatə edən laylarında bu qradientin artması ilə kompensə olunmalıdır.

Bu halda mayenin həll olan hissəciyi əhatə edən laylardakı enerji itkisinin artması ilə hissəciyin tutduğu həcmdəki enerji itkisinin olmaması arasındakı fərq daxili sürtünmə (özlülük) hesabına yaranan istilik enerji itkisini xarakterizə edir. Enerjinin bu itkisi (səpilməsi) həlledicinin özlülük əmsalının $\gamma \cdot n\psi$ dəfə artmasına ekvivalentdir. Burada ψ-bir hissəciyin həcmi n-onların vahid həcmdəki sayı, γ-Eynşteynin hesablamasına görə sferik hissəciklər üçün γ=2,5 olan bir əmsaldır.

Ümumi halda Eynşteyn tənliyi

$$\eta = \eta_0(1 + \gamma n \psi) = \eta_0(1 + \gamma \varphi_2) = \eta_0(1 + 2,5 \varphi_2) \quad (7.3)$$

şəklində olur. Burada φ₂-suspenziyanın vahid həcmində dispers fazanın (həll olanın) həcmi, başqa sözlə onun həcm payı, η₀-həlledicinin özlülük əmsalıdır.

Buradan məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{\max} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \gamma n \psi = \gamma \varphi_2 \quad (\gamma = 2,5) \quad (7.4)$$

ifadəsini alırıq.

Beləliklə, Eynşteyn tənliyinə görə suspenziyanın özlülük əmsalı dispers fazanın ümumi həcmindən asılı olub, ayrı-ayrı hissəciklərin həcmələrindən asılı deyil. Çoxlu sayda aparılan təcrübələr sferik hissəciklərin suspenziyası üçün γ=2,5 qiymətini təsdiq etdi.

Məlum olmuşdur ki, (7.4) düsturu yalnız suspenziya üçün deyil, eyni zamanda molekulları sferik formaya yaxın olan maddələrin durulmuş məhlulları üçün də tətbiq oluna bilər.

Məsələn, qlobulyar zülalların sulu məhlulu üçün γ=4,1 olmuşdur. Göstərilmişdir ki, sferik olmayan molekullara (məhlulda) və hissəciklərə (suspenziyada) sistemdə fırlanan ellipsoid kimi baxıla bilər və onlar üçün də γ-nın başqa qiymətləri ilə Eynşteyn tənliyi (7.4) tətbiq oluna bilər. Bu kəmiyyətin qiymətləri hissəciklərin ölçüləri və formaları ilə yanaşı onların Broun hərəkətinin intensivliyinə təsir edən temperaturdan və həlledicinin özlülüüyündən də asılıdır.

Əgər sürət qradientinə nisbətən istilik hərəkətinin rolu cüzdirsə, belə hallarda hissəciklər (molekullar) əsasən maye seli istiqamətinə yönəliirlər və əlavə enerji itkisi və özlü müqavimət az olur. Bu hal üçün Eynşteyn hesablamaları göstərir ki, γ kəmiyyəti

$$\gamma = \frac{\eta_{\max}}{\varphi_2} = \frac{1,15f}{\pi \ln 2f} \quad (7.5)$$

qiymətini alır. Burada $f = \frac{b}{a}$ -ellipsin kiçik (b) və böyük (a) yarımoxlarının nisbətidir. Əksinə, əgər Broun hərəkətinin intensivliyi sürət qradientinə nisbətdən çox olarsa, bu zaman uzun çubuq formalı hissəciklərin bütün istiqamətlərdə yerdəyişməsi ehtimalları eyni olur. Simxin hesablamalarına görə bu halda

$$\gamma = \frac{\eta_{max}}{\varphi_2} = \frac{f^2}{15 \ln 2f - \frac{45}{2}} + \frac{f^2}{5 \ln 2f - \frac{5}{2}} + \frac{14}{15} \quad (7.6)$$

kimi təyin olunur.

Kun daha mürəkkəb model seçərək molekul üzərinə bir-birlərindən molekulun dörd radiusu qədər məsafədə yerləşən kürəciklər (submolekullar) yapışmış çubuğa bənzər bərk qaytan kimi baxmışdır. Bu zaman hər bir kürəciyin mərkəzinin və onu əhatə edən mayenin sürətlər fərqi molekulun ölçülərinin və mayenin axma sürətinin qradientinin funksiyası olur. Stoks qanunundan istifadə edərək Kun əvvəl bir "submolekulun", sonra isə bütün molekulun sistemin ümumi özlülüyünə effektiv təsirini hesablamış və

$$\eta_{max} = \left(2,5 + \frac{f^2}{10} \right) \cdot c \quad (7.7)$$

ifadəsini almışdır. Kunun hesablamalarını dəqiqləşdirərək Xaqqins tamamilə nizamsız hərəkət edən (istənilən istiqamətlənməni aradan qaldıran) çox uzun çubuqvari hissəciklər üçün aşağıdakı tənliyi almışdır:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\pi N}{24M_b} l^2 \cdot a \cdot n^2 = \frac{\pi N l^2 a}{24M_c^3} \cdot M^2 \quad (7.7)$$

Burada N -Avoqadro ədədi, n -kürəciklərin (submolekulların) sayı, a -kürənin radiusu, l -iki qonşu submolekulların mərkəzləri arasındakı məsafə, C -bir litrə düşən submolekulları sayı və M_c -submolekulun molekul kütləsidir. Polimerhomoloqların məhlulları üçün (7.7.) ifadəsi

$$\frac{\eta_{max}}{C} = Kn^2 \quad (7.8)$$

kimi yazıla bilər.

Lakin (7.8) düsturuna əsasən gətirilmiş özlülüyün submolekulların sayının kvadratı ilə (bu molekul çəkisinin kvadratı ilə eyni hüquqludur) mütənasibliyi təcrübələrdən alınan nəticələrə uyğun gəlmir. Əgər mütəhərrik zəncirvari polimer molekulalarının məhlulda nizamsız əyilmələrini və molekul kifayət qədər uzun olduqda isə onun yumaq konformasiyasına malik olduğunu nəzərə alsaq, çubuqvari molekul üçün alınan nəticələr (7.8) düsturu ilə üst-üstə düşmədiyi təəcüb doğurmur.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bəzi xüsusi hallarda Kun-Xaqqins modeli özünü tamamilə doğruldur. Məsələn, kənar ionlar olmayan polielektrolitlərin duru məhlullarında onların molekulaları sərt çubuqvari forma alırlar. Yüksək dissosiasiya dərəcəsinə malik olan polielektrolitlərin eyni işarəli ionları arasındakı itələmə qüvvələri bəzən o qədər güclü olur ki, zəncirvari molekul tamamilə düzlənərək sərt çubuq konformasiyasını alırlar.

§7.3. Polimerlərin duru məhlullarının reoloji xarakteristikaları

Duru məhlul dedikdə elə konsentrisiyalı məhlul başa düşülür ki, bu məhlulda həll olan maddənin molekulaları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmasınlar.

Makromolekulların (polimer molekulalarının) ölçüləri çox böyük olduğundan onların məhlulları kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarına nisbətən daha kiçik konsentrisiyalarda duru məhlullar hesab oluna bilərlər. Polimerin molekul çəkisi böyük olduqca bu konsentrisiya daha kiçik olmalıdır. Belə məhlulların özlülük əmsalları kapilyar viskozimetrlər vasitəsilə ölçülür. Bu viskozimetrdə polimer məhlulu V -həcmli

kürədən R -radiuslu və L -uzunluqlu kapilyarla laminar axır. Məhlulun özlülük əmsalı Puazeyl düsturu ilə hesablanır.

$$\eta = \frac{\pi \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot \tau \quad (7.9)$$

Burada ΔP -kapilyarda qeyd olunmuş iki nöqtə arasındakı təzyiqlər fərqi, τ -məhlulun təcrübədə tapılan axma müddətidir.

Əgər məhlul kapilyarda ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə axırsa onda

$$\Delta P = g \cdot h \cdot \rho \quad (7.10)$$

olar. Burada g -sərbəst düşmə təcili, h -axan mayenin başlanğıc və son nöqtələrdəki səviyyələrin fərqi, ρ -mayenin sıxlığıdır.

Təzyiqlər fərqi (7.10) qiymətini (7.9)-də yazsaq özlülük əmsalı üçün

$$\eta = \frac{\pi g h \rho R^4}{8LV} \cdot \tau \quad (7.11)$$

düsturunu alarıq. Zaman keçdikcə maye sütununun çəkisi, yəni maye sütununun hündürlüyü azalır. Ona görə dəqiq ölçmələr aparmaq üçün xüsusi viskozimetrlər hazırlanır ki, onlarda mayenin kapilyarlardakı səviyyəsi sabit qalır. (7.11) düsturundakı η -məhlulun mütləq özlülük əmsalı adlanır. Ölçülər eyni bir viskozimetrdə aparıldıqda V, L, R kəmiyyətləri və maye sütununun hündürlüyü sabit qalır və onda

$$\eta = K \cdot d\tau \quad (7.12)$$

yaza bilərik. Burada $K = \frac{\pi h R^4 g}{8LV}$ -kəmiyyətinə viskozimetrin

sabiti deyilir və o, özlülüğü məlum olan mayenin axma müddətini ölçməklə hesablanır.

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \cdot \tau_0} \quad (7.13)$$

burada η_0, ρ_0 və τ_0 -etalon mayenin uyğun olaraq özlülüğü, sıxlığı və axma müddətidir.

Polimerlərin duru məhlullarını tədqiq etdikdə bir çox hallarda özlülük əmsalının nisbi qiymətindən (η_{nisbi}) istifadə olunur.

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{\eta_{\text{мяцфул}}}{\eta_{\text{црледий}}}} \quad (7.14)$$

Məhlulun nisbi özlülüğünü ölçmək üçün eyni viskozimetrdə məhlulun və həlledicinin axma müddətləri (τ_1, τ_0) onların sıxlıqlarını bərabər hesab etməklə ölçülür və τ/τ_0 nisbəti məhlulun nisbi özlülüğünə bərabər olur.

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7.15)$$

Polimer məhlullarını tədqiq etdikdə məxsusi və gətirilmiş özlülüklərdən də istifadə olunur. Məxsusi özlülük polimeri həllediciyə daxil etdikdə özlülüğün artımının həlledicinin özlülüğünə olan nisbətində deyilir.

$$\eta_{\text{мях}} = \frac{\eta_{\text{мяцфул}} - \eta_{\text{црледий}}}{\eta_{\text{црледий}}} \quad (7.16)$$

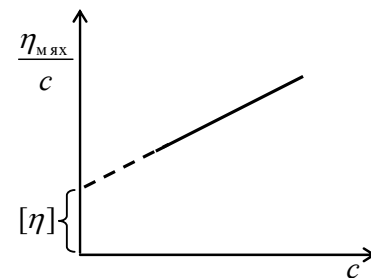
Gətirilmiş özlülük isə məxsusi özlülüğün məhlulun konsentrasiyasına (c) olan nisbətində deyilir.

$$\eta_{\text{эям}} = \frac{\eta_{\text{мях}}}{c} \quad (7.17)$$

Məhlulun konsentrasiyası artdıqda nisbi, məxsusi və gətirilmiş özlülüklər hətta duru məhlullar üçün belə artırlar. Duru polimer məhlulları üçün gətirilmiş özlülük konsentrisiyadan asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı xətt tənliklə təsvir olunur (şəkil 7.1)

$$\eta_{\text{эям}} = \frac{\eta_{\text{мях}}}{c} = a_1 + a_2 C$$

Burada a_1 - düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça a_2 -isə düz xəttin bucaq əmsalıdır.



Şəkil 7.1.

Ordinat oxunda ayrılan a_1 -parçası gətirilmiş özlülüyn konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda limit qiymətidir:

$$\lim\left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c}\right)=[\eta] \quad (10)$$

Bu kəmiyyət konsentrasiyadan asılı olmur və məhlulun xarakteristik özlülüynü adlanır.

§7.4. Özlülüyn polimerin molekul çəkisindən asılılığı

Polielektrolitlərin molekullarının əvvəlki paraqrafda deyildiyi kimi düzlənib çubuqvarı sərt konformasiyaya malik olması müstəsna bir haldır. Ümumiyyətlə, özlülüyn, hissəcikləri tutduqları effektiv həcm hesablanmasına əsaslanan nəzəriyyəsi sərt hissəciklərin suspenziyasına müvəffəqiyyətlə tətbiq olunmasına baxmayaraq, polimer məhlullarına tətbiq olunduqda bir sıra çətinliklərlə qarşılaşır. Ona görə də polimer məhlullarının özlülüynü izah etmək üçün başqa modellər tətbiq olunması zərurəti yaranır. İlk dəfə 1934-cü ildə Kun tərəfindən verilmiş və sonrakı nəzəriyyələrin əsası olmuş nəzəriyyəyə görə, yüksəkmolekullu birləşmənin (polimerin) molekuluna, üzərinə "muncuqlar" geydirilmiş sap kimi baxılır.

Hər biri polimer zəncirinin statistik elementi olan bu "muncuqlar" saxlayan sapabənzər polimer molekulunu özünün sərbəst üzv elementlərinin tamamilə nizamsız və sərbəst hərəkətləri nəticəsində əyilmələrə məruz qalır. Bu muncuqların mərkəzləri arasındakı l -məsafəsi molekulun ucları arasındakı məsafənin kvadratının orta qiyməti (\bar{h}^2) ilə

$$\bar{h}^2 = n \cdot l^2 \quad (7.20)$$

kimi əlaqədardır. Burada n -makromolekulunun elementlərinin sayıdır.

Elementləri sərbəst fırlanan, lakin valent bucaqları (α) dəyişməyən polimer zənciri üçün (7.20) ifadəsi

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (7.21)$$

şəklini alır. (7.20) və (7.21) ifadələrindən görünür ki, molekulun uzununa ölçüsü $\sqrt{\bar{h}^2}$

$$\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{n} \quad (7.22)$$

və uyğun olaraq $\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{M}$ olur. Burada M -molyar kütlədir.

Yumaqvari qıvrılmış molekul əhatə olunmuş ψ həcmi diametri $\sqrt{\bar{h}^2}$ -olan kürə kimi hesab edib və yumağın daxilindəki mayenin yürüklüyünün azalmış olduğunu, onu əhatə edən xarici mayenin isə onun daxilinə keçə bilmədiyini, intensiv Broun hərəkətində olan bu yumağın maye axdığı zaman deformasiyaya uğradığını qəbul edərək Kun belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, yumaqvari qıvrılmış molekulun effektiv həcmi

$$\psi \approx \left(\sqrt{\bar{h}^2}\right)^3 \approx n^{3/2} \approx M^{3/2} \quad (7.23)$$

kimi təyin oluna bilər. Vahid həcmdə olan molekulların sayı c/M (c -məhlulun konsentrasiyasıdır) olduğundan vahid həcmdə olan molekulların həcmələrinin cəmi

$$V = \psi \cdot \frac{c}{M} \quad (7.24)$$

və ya

$$V \approx cM^{1/2} \quad (7.25)$$

olar. Onda gətirilmiş özlülük üçün (η_{max}/c)

$$\frac{\eta_{\text{y0}}}{c} = K \cdot M^{1/2} \quad (7.26)$$

alırıq. Burada K -mütənasiblik əmsəlidir. Xarici maye üçün tam şəffaf olan, yəni yumağı əhatə etmiş xarici maye yumağın daxilinə sərbəst nüfuz edə bildiyi yumaq modelinə baxaraq Xaqqins Broun hərəkətinin rolu böyük olan halda gətirilmiş özlülük və ya xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \approx \frac{Bl^2 a}{M_c} n = \frac{Bl^2 a}{M_c^2} \cdot M \quad (7.27)$$

ifadəsini almışdır. Bu tənlik polimerhomoloqlar sırası üçün

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (7.28)$$

kimi yazıla bilər. Təcrübələrdə K əmsalının dəyişməsi müşahidə olunur. Bu əmsalın sabit qalmaması (7.27) ifadəsindəki bir sıra parametrlərdən asılı olan a və l kəmiyyətlərinin həqiqi deyil, effektiv kəmiyyətlər olması ilə əlaqədardır.

Nəhayət, nizamsız qıvrılmış molekulardan yaranan yumağın daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürüklüyünün praktik olaraq sıfıra bərabər olduğunu və ətrafdakı maye üçün onun qismən şəffaf olduğunu, yəni yumağı əhatə edən mayenin yumağı qismən nüfuz edə bildiyini nəzərə alaraq Mark aşağıdakı ümumiləşmiş düsturu təklif etmişdir:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = K \cdot M^\alpha \quad (7.29)$$

K -həllolan və həlledicinin molekulalarının xassələrindən asılı olan sabitdir. Bu tənlikdəki α -əmsalının qiyməti həll olmuş polimerin molekulunun formasından asılıdır.

Sərt çubuqvari molekulalar üçün (7.29) düsturuna görə $\alpha=2$ olur. Digər kənar hal üçün molekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha=0$ olmur. Bu halda gətirilmiş və xarakteristik özlülüklər polimerin molekul çəkisindən asılı olur. Ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq modeli üçün isə $\alpha=1$ olur. Polimer molekulaları zəncirinin dartılma dərəcəsini artıran və azaldan istənilən qarşılıqlı təsirlər α -əmsalının qiymətini dəyişdirir. Əgər eyni növ hissəciklər arasındakı kəziya (cazibə) qüvvələrinin orta qiyməti, məsələn, həlledicinin molekulaları arasındakı cazibə qüvvələri müxtəlif növ hissəciklər arasındakı

adqəziya qüvvələrindən böyükdürsə, onda makromolekullar daha kip yığılıb sıx yumaq əmələ gətirirlər və bu zaman α əmsalı daha kiçik qiymətlər alır. Əksinə, adqəziya qüvvələri koqəziya qüvvələrinə üstün gələrsə, onda bu zaman əmələ gələn yumaq daha boş olur və α əmsalı özünün orta statistik qiymətindən böyük olur.

Məxsusi koqəziya və adqəziya enerjilərinin nisbəti $\mu = E_{\text{koq}} / E_{\text{adq}}$ qarşılıqlı təsir sabiti adlanır. Təbiidir ki, α və μ kəmiyyətləri bir-biri ilə əlaqəli olmalıdırlar. Qarşılıqlı təsir sabiti böyük olduqda molekul daha kip yığılmış olur. Bu halda verilmiş molekul kütləsi üçün α kəmiyyətinin qiyməti az olacaq və öz növbəsində $[\eta]$ -kiçik olacaqdır. Deyilənlər küllü miqdarda təcrübələrdə öz təsdiqini tapmışlar.

Bir çox tədqiqatçılar xarakteristik özlülüklə molekul çəkisi arasındakı asılılığı kəmiyyətcə ifadə edə biləcək nəzəri əsaslar axtarmışlar.

Debay hesab etmişdir ki, molekul kütləsinin kiçik qiymətlərində əmələ gələn yumaq ətraf maye üçün tam şəffafdır, yəni, ətraf maye yumağa tam nüfuz edə bilər. Molekul kütləsinin böyük qiymətlərində isə sərbəst mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinin az da olsa, məhdudluğunun səbəbi yumağın yüksək molekulçəkili molekulalarının daha kip yığılması və onun daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürüklüyünün sıfıra bərabər olmasıdır. Birinci halda molekul ilə əhatə olunmuş sferanın R radiusunun mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinə olan nisbəti vahidə yaxın olur. $R \sim L$ və Xaqqinsin (7.28) düsturunda tam nüfuz edilə bilən yumaq modelinə uyğun olaraq $[\eta] \sim M$ olur. İkinci halda isə R/L kiçik olur (yumağa maye az nüfuz edə bilər) və $[\eta]$ ilə M arasındakı asılılıq Kunun (7.26) düsturu ilə ifadə olunur.

$$[\eta] = K \cdot M^{0,5} \quad (7.30)$$

Kun nəzəriyyəsi molekulaların məhlulda heç bir qarşılıqlı

təsirlərlə pozula bilməyən tamamilə nizamsız hərəkəti və polimer zəncirinin elementlərinin Qauss paylanmasına tabe olması müddəalarına əsaslanmışdır. Bu nəzəriyyənin real şəraiti təsvir etməsi üçün polimer zəncirinin elementlərinin sərbəst fırlanmasını qarşılıqlı təsirlər hesabına tormozlayan və bunun nəticəsində seqmentlərin arasındakı məsafəni dəyişdirən amillər nəzərə alınmalıdır. Bressler və Frenkel qonşu seqmentlərin qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq polimer məhlullarının statistik nəzəriyyəsini vermişlər və \bar{h}^2 üçün

$$\bar{h}^2 = n \cdot B_e^2 \quad (7.31)$$

ifadəsini almışlar. Burada B_e -seqmentlər arasındakı qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla düzəliş verilmiş məsafədir. Lakin real molekullarının məhluldakı vəziyyətini izah etmək üçün bu düzəliş də kifayət deyil.

Polimer molekulunun iki seqmenti fəzada eyni vəziyyətdə ola bilməzlər, yəni eyni yeri tuta bilməzlər. Bu zaman "sıradan çıxarılmış həcm" problemi meydana çıxır. Bu həcm mvcudluğu polimer molekulunun mümkün olacaq konfigurasiyalarının sayını azaldır, bu isə öz növbəsində valent bucaqlarının dəyişməzliyini pozur və rabitələr ətrafında fırlanmanı çətinləşdirir.

Polimer zəncirinin iki qonşu seqmentlərinin göstərilən interferensiya effekti statistik nəzəriyyəni qurduqda asanlıqla nəzərə alınır və Kunun hesablamalarına görə seqmentin sadəcə olaraq effektiv uzunluğunun artması ilə ifadə olunur. Polimer zəncirinin bir-birindən uzaqda yerləşmiş seqmentlərinin qarşılıqlı təsirləri hesabına yaranan həcmi effektlər daha böyük rol oynayırlar. Bu effektləri nəzərə almağa Flori cəhd göstərmişdir və o, öz hesablamalarında qəbul etmişdir ki, h -ın verilmiş qiymətinə uyğun konfigurasiyaların sayı $W_0(h)$ Qauss funksiyasının konfigurasiyaların həcmi effektlərlə qadağan olunmayan hissəsinə hasili ilə ifadə olunur. Mümkün olan konfigurasi-

yaların sayının azalması molekulyar zəncirin yığılmış yumağının effektiv həcmnin artmasına səbəb olur. Onun uzunluq ölçüsünü xarakterizə edən $\sqrt{\bar{h}^2}$ -kəmiyyəti artır və (7.31) düsturunu

$$\bar{h}^2 = nA^2\zeta^2 \quad (7.32)$$

şəklini alır. Burada yumağın xətti genişlənməsini xarakterizə edən ζ -əmsalı polimer molekulunun seqmentlərinin sayı (n) ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\xi^5 - \xi^3 = c\sqrt{n} \quad (7.33)$$

Burada

$$c = \frac{27}{2^{5/2} \cdot \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A} \approx \frac{l}{A} \quad (7.34)$$

kimi təyin olunur.

Qeyd edək ki, seqmentin l' -uzunluğu Kun seqmentinin uzunluğundan fərqlənir və müxtəlif sistemlər üçün həllolma istiliyindən və entropiyasından asılı olaraq müxtəlif olur.

Flori və Foksun sonrakı işlərində yığılmış molekulun uzunluq ölçüsünün $\sqrt{\bar{h}^2} = nl^2$ qiymətinə nəzərən ξ -dəfə böyüməsini sistemin sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə bağlı olduğunu qəbul edərək $\xi = \left(\frac{\bar{h}^2}{h_0^2}\right)^{1/2}$ kəmiyyəti üçün

$$\xi^5 - \xi^3 = c^1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (7.35)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada c^1 və θ - verilmiş polimer-həllədicisi sistemi üçün sabit olub, həllolma istiliyi və entropiyasının qiymətlərindən asılıdırlar. (7.35) ifadəsindən görünür ki, $M \rightarrow \infty$ olduqda, temperaturun (T) verilmiş cüt üçün (polimer və həllədicisi) həllolmanın böhran temperaturu mənasını kəsb edən θ -temperaturundan böyük və ya kiçik olmasından asılı olaraq ξ -vahiddən böyük və ya kiçik ola bilər.

Volkenşteyn və Ptitsin polimer zəncirləri nəzəriyyəsi ilə real qazlar nəzəriyyəsi arasında analogiya apararaq göstərmişlər ki, polimer məhlullarında həcmi effektləri nəzərə alınması real qazlarda Van-der-vaals düzəlişini daxil etməyə, polimer molekulunun müxtəlif hissələri arasındakı cazibə qüvvələrinin təsirini nəzərə almaq isə "a" Van-der-Vaals düzəlişini daxil etməyə ekvivalentdir. Lakin polimer məhlullarında zəncirin elementləri arasındakı cazibə qüvvələri onların həlledici tərəfindən cəzbolunma qüvvələri tərəfindən qismən kompensə olunduqlarından bu sistemlərdə gedən proseslər daha mürəkkəbdirlər.

Sıradan çıxarılmış həcmi xarakterizə edən kəmiyyətlərdən biri də "ikinci virial əmsallar"-ının qiymətidir. Bu əmsal (B) molekulun seqmentləri arasındakı və seqmentlərlə həlledicinin molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsirləri əks etdirən yarımempirik bir əmsaldır.

Əvvəllər göstərildiyi kimi, bu əmsal osmotik təzyiqin (Π) və molekuldan səpilən işığın intensivliyinin molekulyar çəkidən asılılığını əks etdirən düsturlara daxil olur.

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + Bc^2 \quad (7.36)$$

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (7.37)$$

Buradan R -universal qaz sabiti, M -molekulyar kütlə, T -mütləq temperatur, s -məhlulun konsentrasiyası, τ -bulanıqlıq, H -səpilən işığın intensivliyini xarakterizə edən funksiyadır. İkinci virial əmsallar nəzəriyyəsi göstərir ki,

$$B \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (7.38)$$

(7.36) və (7.38) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki,

$$\left(\zeta^5 - \zeta^3\right) \approx B \quad (7.39)$$

Beləliklə, görürük ki, $B=0$ yəni $\theta = T$ olduqda, $\zeta=1$ olur və

molekulun məhluldakı ölçüsü

$$h^2 = n A^2 \quad (7.40)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Bu halda xarakteristik özlülük

$$[\eta] \propto M^{1/2} \quad (7.41)$$

düsturu ilə digər halda isə (7.32) düsturuna görə

$$[\eta] \propto K \cdot M^{1/2} \cdot \zeta^3 \quad (7.42)$$

ifadəsi ilə müəyyən olunur.

§7.5. Özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılılığı

Məlumdur ki, polimer məhlullarının məxsusi özlülüynü konsentrasiyadan xətti asılı deyil, lakin gətirilmiş özlülük konsentrasiyadan, demək olar ki, xətti asılı olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda ($c \rightarrow 0$) $\ln\left(\frac{\eta_{\text{nisb}}}{c}\right)$ və $\frac{\eta_{\text{max}}}{c}$ -kəmiyyətlərinin limit qiymətləri

bir-birinə bərabər olur və əvvəllər göstərildiyi kimi, xarakteristik özlülük adlanır ($[\eta]$)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{\text{nisb}}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c} \right) \quad (7.43)$$

$\frac{\eta_{\text{max}}}{c}$ -kəmiyyəti konsentrasiyadan xətti asılı olaraq artdığı halda $\frac{\ln \eta_{\text{nisb}}}{c}$ -kəmiyyəti daha kiçik bucaq əmsalı ilə xətti azalır (şəkil 7.2.)

Empirik yolla müəyyən olunmuşdur ki,

$$\ln \frac{\eta_{\text{nisb}}}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 \cdot c \quad (7.44)$$

Burada

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{\text{исольн}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (7.45)$$

və

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{\text{МЯХ}}) \quad (7.46)$$

(7.46)-ifadəsi daha əlverişli formada

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + k' \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}^2 + \dots \quad (7.47)$$

Şəkil 7.2.

şəklində ifadə oluna bilər.

(7.47)-düsturunda duru məhlullar üçün konsentrasiyanın daha yüksək üstləri daxil olan hədlər çox kiçik olduqları üçün nəzərə alınmaya bilərlər.

Onda (7.47)-düsturu

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c \quad (7.48)$$

şəklini alır. Burada $[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$ olduğu nəzərə alınmışdır.

Riyazi göstərmək olar ki, (7.44) düsturunda $\beta = 0,50 - k'$ olur. Müxtəlif sistemlər üçün β və k' sabitləri müxtəlif qiymətlər alır. Məsələn, polivinilxloridin tsikloheksanda məhlulu üçün $\beta = 0,12$ və $k' = 0,38$ asetilsellulozanın asetondakı məhlulu üçün isə $k' = 0,70$.

Gətirilmiş və xarakteristik özlülüklərin məhlulunun konsentrasiyasından empirik alınmış asılılığını Xaqqins, izah etmişdir.

Həm Xaqqins, həm də Kun $\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c}$ -nin makromolekulun uzunluğundan asılılıq tənliyini almışdır. Bunun üçün onlar r -radiuslu

submolekulun əhatə olunduğu mayeyə nisbətən ν sürəti ilə hərəkət edərkən ona təsir edən sürtünmə qüvvəsinin hesablanmasında Stoks qanunundan istifadə etmişlər

$$F = G\pi\eta_0 r \nu \quad (7.49)$$

(7.49) ifadəsi sonsuz duru məhlullar üçün alındığından η_0 -həllədicinin özlülüyü kimi qəbul edilə bilər. Əgər məhlul sonsuz duru olmazsa, onda (7.49) düsturunda həllədicinin η_0 -özlülüyü əvəzinə məhlulun özlülüyü daxil edilməlidir. Məlum olduğu kimi, məxsusi özlülük

$$\eta = \eta_0(1 + \eta_{\text{max}}) \quad (7.50)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Onda biz

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot (1 + \eta_{\text{max}}) \quad (7.51)$$

ifadəsini alırıq. Kiçik konsentrasiyalar üçün bu ifadəni

$$\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + \left(\frac{\eta_{\text{МЯХ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot c \quad (7.52)$$

düsturu ilə əvəz edə bilərik. Lakin (7.52) düsturunun alınması zamanı qəbul olunmuşdur ki, 1) submolekullar bir-birindən o qədər uzaqda yerləşmişlər ki, onları əhatə edən maye selləri bir-birinə təsir etmir, 2) submolekullar sferik formaya malikdirlər, 3) submolekullar ölçülərinə görə həllədicinin molekullarından çox böyükdürlər, 4) həllədicinin molekuları submolekulu aşdıqda heç bir sürtünməyə rast gəlmirlər və 5) enerjinin səpilməsini hesabladığımızda submolekullarla həllədicinin molekul-ları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmır. Bu deyilənlər Stoks qanununa k' əmsalını daxil etməklə nəzərə alınma bilər. k' əmsalının qiyməti submolekulların və həllədicinin molekul-larının ölçülərindən, formasından və koqeziya xassələrindən asılı olub, submolekulların sayından, yəni zəncirin uzunluğundan asılı olur. Onda (7.49) düsturunun əvəzinə

$$F = 6\pi k' \eta r \nu \quad (7.53)$$

alarıq. Bu isə (7.47) və (7.48) ampirik düsturları ilə ekvivalent olan

$$\frac{\eta_{\text{max}}}{c} = \left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{\text{max}}) \quad (7.54)$$

ifadəsinə gətirib çıxarır.

Beləliklə, k' əmsalı $[\eta]$ xarakteristik özlülüklə yanaşı sistemin reoloji xassələrini də xarakterizə edən daha bir sabit kimi qəbul edilə bilər. Xəqinsə görə $[\eta]$ ilə k' -sabitini arasındakı fərq polimer seqmentinin və həlledicinin molekullarının ölçüsü, forması və koqeziya xassələri ilə müəyyən olunur, zəncirin uzunluğu və başqa faktorlardan asılı deyil. Belə halda eyni polimerin müxtəlif nümunə və fraksiyalarının eyni həlledicidə məhlulu üçün k' -sabitinin qiyməti eyni olmalıdır. Lakin bu heç də həmişə belə olmur.

Xəqins qarşılıqlı təsir sabitini (μ) həlledicinin tərkibindən asılı olaraq k' sabitinin dəyişməsi ilə müqayisə etmişdir və bu parametrlər arasında müəyyən analoqiya müşahidə etmişdir. Lakin bu parametrlərin molekulyar kütlədən asılılıqları arasında deyilən uyğunluq yoxdur. Molekulyar kütlənin böyük qiymətlərindən kiçik qiymətlərinə qədər azalması ilə k' -sabitini monoton azaldığı halda μ -sabitinin qiyməti cüzi azalır.

k' -sabitinin qiyməti və təbiəti haqqında yuxarıda qeyd olunanlar polimerlərin məhluldakı elə konsentrasiya oblastlarına

aiddir ki, bu konsentrasiya oblastında $\frac{\eta_{\text{max}}}{c} - \tau$ asılılığı xətti olsun, yəni Xəqins tənliyi ödənilmiş olsun. Belə halda, k' -sabit olduğundan, demək olar ki, bu konsentrasiya oblastında məhlulun quruluşunun hər hansı keyfiyyət dəyişiklikləri baş vermir.

Lakin polimerin məhluldakı konsentrasiyasını artırıqda, onun müəyyən qiymətində xətti asılılıq pozulur və $\frac{\eta_{\text{max}}}{c}$ -nin artımı bəzi hallarda monoton, bəzi hallarda isə sıçrayışla baş

verir. Polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca $\frac{\eta_{\text{max}}}{c}$ -c

asılılığının qrafikindəki düz xəttli hissə daha qısa olur. Polimerlərin polimerləşmə dərəcəsi nisbətən kiçik olan hallarda bu xətti hissə bəzən absis oxuna (c-oxuna) paralel olur və k' əmsalı sıfıra bərabər qiymət alır ($k' = 0$).

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüynün konsentrasiyadan asılı olaraq kəskin artmasını rabitə düyünlərinin statistik artması hesabına zəncirli molekulardan ibarət assosiatların yaşama müddətlərinin artması ilə izah etmək olar. Əgər məhlulun konsentrasiyası elədirsə ki, orta hesabla iki polimer molekuluna iki və ya ikidən çox mümkün molekullararası rabitə (məsələn, hidrogen və dipol) düşür, onda iki molekulun bir-birinə bağlı halda yaşama müddəti birrabitəli halda yaşama müddətindən çox böyük olur. Məhlulun konsentrasiyası böyük olduqca bir assosiat daxil olan polimer molekullarının sayı və eləcə də assosiatın yaşama müddəti böyük olacaqdır. Bu assosiatlarla sərbəst molekul arasında tarazlıq yaranır. Konsentrasiyanın sonrakı artması ilə məhlulun bütün həcmi, bütün hissələri bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olan tor strukturla əhatə olunacaqdır. Bəzi tədqiqatçıların fikrincə məhlulun çox böyük konsentrasiyalarında onun axması sapvari molekulların seqmentlərinin yerlərinin dəyişməsi ilə həyata keçir, həlledicinin rolu isə bu sıçrayışların ehtimalının artmasında özünü göstərir. Məhlulun özlülüynün konsentrasiyadan asılı olaraq kəskin artması yalnız hidrodinamik qarşılıqlı təsirlərin güclənməsi ilə deyil, eyni zamanda məhlulun axınının mexaniki və həndəsi tormozlanması ilə də sıx bağlıdır. Qatı məhlulların özlülüynü haqqındakı bu fikirlər Frenkel və Eyrinq nəzəriyyəsinə əsaslanan mülahizələrə uyğun gəlir. Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüynün konsentrasiyadan asılılığını ifadə etmək üçün müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən müxtəlif konsentrasiya oblastlarını əhatə edən empirik düsturlar təklif edilmişdir. Bu düsturların bəziləri aşağıda verilmişdir.

$$\lg \eta_{nisbi} = kc \quad - \text{Arrenius} \quad (7.55)$$

$$\eta_{nisbi} = \left(1 + \frac{2,5b}{6} \cdot c\right)^6 \quad - \text{Brede və Buay} \quad (7.56)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = kc^n \quad - \text{Papkov} \quad (7.57)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = (1 + ac)^n \quad - \text{Beker} \quad (7.58)$$

$$\eta_{\max} = k \cdot \frac{\bar{\sigma}_c \cdot c}{1 - \bar{\sigma} \cdot c} \quad - \text{Mark} \quad (7.59)$$

$$\lg \frac{\eta_{\max}}{c} = \lg [\eta] + k[\eta] \cdot c \quad - \text{Martin} \quad (7.60)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = \left(k + \frac{75k^2}{1 + 1,5 \cdot kc}\right) \cdot c \quad - \text{Fikentşter} \quad (7.61)$$

(7.55)-(7.61) ifadələrində k , a , b , və n sabitlərdir. Bütün bu ifadələr kiçik konsentrasiyalarda Xaqqins tənliyinə çevrilirlər. (7.55) - (7.61) ifadələrində göstərilən asılılıqları və bu düsturlardakı sabitlərin fiziki mənasını nəzəri izah etmək üçün çoxlu sayda cəhdlər göstərilmişdir.

Özlülüynün konsentrasiyadan asılılıq əyrilərini təhlil edərək Brede və Buay göstərmişlər ki, əyrinin birinci hissəsi bütün cisimlər üçün (7.55) Arrenius tənliyi ilə konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə (7.57) Papkov tənliyi ilə xarakterizə olunur. (7.56) düsturunda Brede və Buay sabitini əlavə

$$V_0 = b(1 + b \cdot c)^{a-1} \quad (7.62)$$

tənliyindən tapmışlar. Burada V_0 -hissəciyin Eynşteyn düsturu görə tapılmış hidrodinamik həcmnin onun quru halda olan həcminə nisbətində bərabərdir. (7.62)-düsturundakı a -sabit qatı məhlullarda müxtəlif faktorlar hesabına özlülüynün artmasını xarakterizə edir. Bu faktorlardan biri, yəni həll olan maddənin hissəciklərinin bir-biri ilə və həlledicinin molekulları ilə qar-

şılıqlı təsir qüvvələri statistik yumağın həcminə, deformasiyaya etməsilə və sıxılmasına güclü təsir göstərir. Konsentrasiya artıqda polyar qruplara malik olan polimerlərin assosiasiya etməsini Brede və Buay bütün sistemi tora çevirən qrupların sayının fəza və zamana görə artması ilə izah edirlər.

§7.6. Polielektrolitlər

Əvvəlki paraqraflarda elektrik yükünə malik olmayan polimerlərin məhlullarının reoloji xassələri təhlil edilmişdir. Lakin küllü miqdara həm təbii, həm də sintetik polimerlər mövcuddurlar ki, onların molekullarında ion yarada bilən qruplar vardır (məsələn, karboksil, sulfat, fosfor və amin qrupları). Belə polimerlər polielektrolitlər adlanırlar. Həll olan nişasta, pektin, aqar, zülallar kimi təbii, poliakrilatlar, polivinilpiridin və s. kimi sintetik polimerlər polielektrolitlərdir. İonlaşan qruplarının təbiətindən asılı olaraq turşu və əsas xarakterli polielektrolitlər mövcuddur.

Polielektrolitlərin məhlulları bir sıra spesifik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Xüsusi halda, polielektrolitlərdə ionlaşa bilən qrupların olması nəticəsində qatı məhlullarda molekullarası qarşılıqlı təsirlər hesabına özlülüynün kəskin dəyişməsi və polielektrolitin ionlaşması nəticəsində meydana çıxan itələmə qüvvələri sayəsində duru məhlulların özlülüynünün kəskin artması polielektrolitlərin spesifik xüsusiyyətlərindəndir.

Bunun nəticəsində $\frac{\eta_{\max}}{c} = f(c)$ asılılığı xətti asılılıqdan kənara

çıxır və ekstropolyasiya yolu ilə xarakteristik özlülüynün bir başa təyin olunmasına imkan vermir. Lakin çoxdan məlum idi ki, polielektrolitlərin duru məhlullarına mineral duzların qatılması özlülüynün artmasına səbəb olur, bəzi hallarda isə bu artmanın aradan qalxması ilə nəticələnir.

Eynşteyn düsturunun yalnız yüksüz hissəciklərdən ibarət

sistemə tətbiq olduğunu nəzərə alaraq və yük olduqda isə bu hissəciklərin sanki itələmə sferası ilə əhatə olunduğu mülahizəsinə əsaslanaraq Smoluxovski Eynşteyn düsturunun məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{max} = 2,5\varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \cdot \eta_0 \cdot r^2} \left(\frac{\zeta \varepsilon}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (7.63)$$

ifadəsini almışdır. Burada χ -məxsusi elektrikkeçiriciliyi, r -hissəciyin radiusu, ε -dielektrik sabiti, η_0 -həlledicinin özlülüüyü, ζ -iki-qat layın elektrokinetik potensialıdır. Bu hadisə Smoluxovski tərəfindən “elektroözlülük” və ya “kvazi özlülük” adlandırılmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Smoluxovski düsturu deformasiya etməyən və kiçik konsentrasiyalarda həcmi dəyişməyən hissəciklər üçün alınmışdır. Smoluxovskiye görə elektroözlülük effekti itələmə sferası ilə əhatə olunan “hissəciklərin” aktiv həcmnin zahirən böyüməsinin nəticəsidir.

Lakin Dobri və başqaları tərəfindən aparılan təcrübələr göstərdi ki, Smoluxovski düsturu kəmiyyətə özünü doğrultmur: təcrübədən məlum oldu ki, sferik hissəciklərin potensialının artması nəticəsində özlülüyn artımı bu artımın nəzəriyyədən alınan qiymətinə nisbətən müqayisə olunmayacaq dərəcədə kiçikdir. Zəncirvari polimer molekullarına isə Smoluxovski nəzəriyyəsi tətbiq oluna bilmir, çünki belə sistemlərdə nüfuz edilə bilməyən ikiqat laylara malik sərt kolloid hissəcikləri yoxdur. Ona görə ionlar makromolekulun tutduğu həcmdən sərbəst keçirlər və bərk ion atmosferinin yaratdığı elektroözlülük effekti müşahidə olunmayacaq dərəcədə kiçik olur. Lakin təcrübələr göstərir ki, məhz bu sistemlərdə elektroözlülük effekti çox böyük qiymətlər alır. Sonralar özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılı olaraq kəskin artmasını izah etmək üçün bir sıra modellər təklif olunmuşdur.

Yumaqvarı qıvrılmış polimer molekulunun müasir modelinə görə bu molekulun forması və effektiv həcmi, molekulun man-

qalarının mikrobroun hərəkəti nəticəsində formalaşır. Başqa sözlə, molekulun genişlənməsi entropiya effektidir. Molekulun polyar qruplarının həqiqi solvatlaşması burada çox kiçik rol oynayır. Əgər zəncirvari molekul boyu ionlaşa bilən qruplar yerləşiblərsə dissosiasiya olduqda onların bir-birlərini itələmə qüvvələri nəticəsində molekulun effektiv həcmi böyüyür, dissosiasiya azaldıqda isə azalır. Bu isə məhlulun PH-nı dəyişdikdə və ona duz qatdıqda baş verir. Beləliklə, elektroözlülük effekti özünün yeni izahını tapır.

Makromolekulun ionlaşa bilən qruplarının sayının və onların ionlaşma dərəcələrinin artması makromolekulyar yumağın sıxlığının azalması ilə nəticələnir və bu isə məhlulun özlülüynün artmasına səbəb olur. Polyar qrupların solvatlaşması isə özlülüynün artmasını zəiflədir. Bu səbəbdən polielektrolitlərin müxtəlif həlledicilərdəki məhlullarda və onlara müxtəlif əlavələr (duzlar, qeyri-elektrolitlər və s.) etdikdə elektroözlülük effekti özünü müxtəlif cür biruzə verir. Bu prosesdə polyar qrupların molekul daxili qarşılıqlı təsirləri də mühüm rol oynayır. Bu qarşılıqlı təsirlər isə öz növbəsində həlledicinin tərkibindən və onda həll olmuş elektrolitlərin və qeyri-elektrolitlərin miqdarından asılıdır.

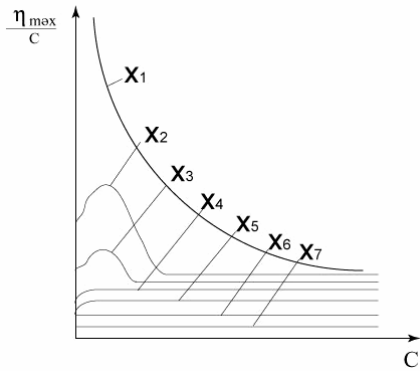
Polielektrolitlərin gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan (η_{max}/c) anomal asılılığında elektrolitik dissosiasiyanın rolu Fuoss və Ştraus tərəfindən tamamilə təsdiq olunmuşdur. Onlar göstərmişlər ki, bromlu polivinilpiridonun suda məhlulunda konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərinə qədər ekvivalent elektrikkeçiricilik az dəyişir, lakin onun sonrakı durulaşmasında kəskin artır. Hesablamalar göstərmişdir ki, bu zaman brom ionunun çox hissəsi polimerlə bağlı olur, brom ionlarının 20%-i isə sərbəst olaraq ion atmosferini yaradırlar. Bu məhlula etanol əlavə etdikdə brom ionlarının məhlulda nisbi miqdarı azalır və bu da elektroözlülük effektinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, demək olar ki, bütün polielektrolitlərin suda

məhlullarını durulaşdırdıqda $\frac{\eta_{max}}{c}$ kəmiyyəti kəskin artır və bu nisbətə konsentrasiyanı sıfıra ekstropolyasiya etdikdə sonsuz böyük qiymət ($c \rightarrow 0$) alması bu sistemlər üçün xarakterik hesab oluna bilər.

Qeyri-elektrolitlər üçün gətirilmiş özlülüyn konsentrasiyadan alınmış Xaqqins düsturu əvəzinə elektrolitlər üçün

$$\frac{\eta_{max}}{c} = A + B\sqrt{c} \quad (7.64)$$



Şəkil 7.3.

ifadəsi alınır. Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, polivinilpiridonun suda məhluluna KBr əlavə etdikdə elektroözlülük effekti zəifləyir və bununla bərabər $\frac{\eta_{max}}{c} - c$ əyrisi öz formasını dəyişir və əyrinin forması kalium bromun miqdarından asılı olur. Kalium bromun məhluldakı konsentrasiyası polimer elektrolitindəki brom ionlarının konsentrasiyası ilə eyni tərtibdə olduqda $\frac{\eta_{max}}{c} - c$ əyrisi maksimumdan keçir. Kalium bromun konsentrasiyasının daha böyük qiymətlərində bu maksimum

aradan çıxır (yox olur) və bütün əyri $\frac{\eta_{max}}{c}$ -nin daha kiçik qiymətinə sürüşür. Nəhayət $\frac{\eta_{max}}{c} - c$ asılılığı xətti xarakter alır və konsentrasiyanın sıfıra ekstropolyasiya etmək mümkün olur və bununla da xarakteristik özlülüynü tapmağa imkan verir. (şəkil 7.3).

Daha sonra Fuoss və Ştraus göstərmişlər ki, xarakteristik özlülüynü əyilmiş molekulun effektiv həcmi ilə mütənəsb olan qiymətləri ion atmosferinin radiusundan

$$[\eta] = A \left(R + \frac{B}{\alpha} \right)^3 \quad (7.65)$$

kimi asılı olur. Burada A və B sabitlərdir. R – poliyonun Kun radiusu, α - ion atmosferinin radiusunun tərs qiymətidir. Belə halda Debaya görə

$$\alpha = \sqrt{\sum z_i^2 c_i} \quad (7.66)$$

olduğunu (z – ionun valenti, c_i – elektrolitin konsentrasiyasıdır) nəzərə alsaq xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta]^{1/2} = f(c_i)^{-1/2} \quad (7.67)$$

ifadəsini yazı bilərik. (7.67) düsturundan görüldüyü kimi bu asılılıq başlanğıcda tam xəttidir və onun kalium bromun sonsuz böyük konsentrasiyasına ekstropolyasiya etdikdə polielektrolitik xarakteristik özlülüynünün həqiqi $[\eta]$ qiymətini tapırıq.

Sonralar Fuoss və Kasers xarakteristik özlülüynü konsentrasiyadan əvvəl göstərilmiş (3) asılılığı əvəzinə

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} + D \quad (7.68)$$

ifadəsini tapmışlar. Görüldüyü kimi, (7.68) konsentrasiyanın sıfıra bərabər qiymətində

$$\left(\frac{\eta_{\text{max}}}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = [\eta] = A + D \quad (7.69)$$

şəklinə düşür. Beləliklə, $A+D$ adi polimerlərin xarakteristik özlülüyünə uyğun gəlir.

§7.7. Həllədicinin keyfiyyətinin və temperaturunun xarakteristik özlülüyə təsiri

Xarakteristik özlülük həllədicinin keyfiyyətindən, yəni onun polimerə olan termodinamik hərisliyindən asılıdır. Bu asılılığı ilk dəfə Mark öyrənmişdir. Makromolekulyar yumaq müxtəlif həllədicilərdə müxtəlif cür şişir. Həllədicinin polimerə hərisliyi böyük olduqca polimer daha çox şişir, onun ölçüləri və xarakteristik özlülüyü daha böyük qiymətlər alır. Ona görə də adətən, polimer molekullarının ölçüləri θ - həllədicilərdə, polimer molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan həllədicilərdə tapılır. Flori xarakteristik özlülüyün θ - həllədicidə polimer molekullarının ucları arasındakı məsafənin orta kvadratik $(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}$ qiymətindən asılılığı üçün aşağıdakı ifadəni tapmışdır.

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (7.70)$$

Burada M – polimerin molekulyar kütləsi, Φ_0 – bütün polimerlər üçün universal viskozimetrik sabitdir. $[\eta]$ -ml/gr – larla ölçülsə $\Phi_0 = 2,8410$ qiymətini alır.

Qeyri-ideal həllədicilərdə polimer dumanının ölçüsü onun həllədicidə şişməsi nəticəsində θ -həllədicilərdə olduğundan α -dəfə böyük olur. Onda (7.70) əvəzinə

$$[\eta] = \Phi_0 \cdot \alpha^3 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (7.71)$$

alınır. Təcrübə göstərir ki, eyni polimerin müxtəlif həllədicilərdə ki, məhlulları üçün $[\eta]$ -nin ölçülmüş qiymətləri ilə ikinci virial (A_2) əmsallarının qiymətləri arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur. A_2 -nin böyük qiymətlərində $[\eta]$ -nin qiymətləri böyük olur. Sərtzəncirli polimerlər üçün belə korrelyasiya zəif olur. Xarakteristik özlülüyün təcrübə tapılması ikinci virial əmsalların ölçülməsindən daha asan olduğu üçün həllədicinin keyfiyyəti $[\eta]$ kəmiyyəti ilə qiymətləndirilir və aydındır ki, $[\eta]$ -nin qiyməti böyük olduqca həllədicinin keyfiyyəti daha yaxşı olur.

Kriqbaum ikinci virial əmsalı ilə xarakteristik özlülüyü əlaqələndirən yarımempirik düstur təklif etmişdir.

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0,50A_2M \quad (7.72)$$

Burada $[\eta]_\theta$ xarakteristik özlülüyün θ -həllədicidə ölçülən qiymətidir. Bu düsturdan görünür ki, A_2 -böyük olduqca $[\eta]$ -nin qiyməti də böyük olur.

Mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün Stokman-Fiksman tənliyi daha geniş istifadə olunmuşdur:

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} + 0,51BM\Phi_0 \quad (7.73)$$

K_θ - θ -həllədicidə təyin olunan sabit, M – polimerin molekulyar kütləsi, B – qarşılıqlı təsir parametri χ_1 ilə

$$B = \nu_{\text{max}}(1 - 2\chi_1)\bar{V}_1 N_A \quad (7.74)$$

ifadəsi ilə əlaqədar olan kəmiyyətdir. Burada ν_{max} – polimerin məxsusi həcmi, \bar{V}_1 – həllədicinin parsial molyar həcmi, N_A – Avogadro ədədidir. Biz (11) tənliyini

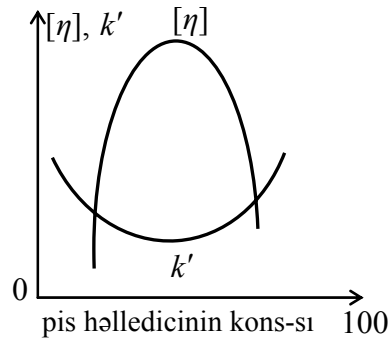
$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51\Phi_0 B \sqrt{M} \quad (7.75)$$

şəklində yazı bilərik. Əgər $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} - \sqrt{M}$ - asılılığının qrafikini

qursaq alınan düz xəttin ordinat oxundan kəsən parçaya görə K_{θ} -ni, onun bucaq əmsalına görə isə B -ni və sonra isə (7.74) düsturu vasitəsi ilə χ_1 -nin qiymətini tapa bilərik.

Xaqqinsin vizkozimetrik sabiti (k') də həlledicinin təbiətindən asılıdır. Lakin k' -ilə A_2 arasında korelyasiya yalnız mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün müəyyən edilmişdir. Bu halda A_2 , yəni həlledicinin polimerə hərisliyi böyük olduqda k' - kiçik olur. Sərt-zəncirli polimerlər üçün bu iki kəmiyyət arasında heç bir korelyasiya yoxdur.

Bir çox hallarda həlledicinin keyfiyyətinin pisləşməsi (onun polimerə hərisliyinin azalması) ayrı-ayrı mayeləri seçməklə yox, yaxşı həllediciyə pis həlledici əlavə etməklə əldə olunur. Sistemdə pis həlledicinin miqdarı artdıqca məhlulda polimer yumağı çox sıxılır, yəni $[\eta]$ -kiçik olur. Doğrudan da, bəzi sistemlərdə yaxşı həllediciyə əlavə olunan həlledicinin konsentrasiyası artdıqda $[\eta]$ -nın azalması müşahidə olunur. Lakin bir



Şəkil 7.4.

çox sistemlər üçün $[\eta]$ və k' ilə yaxşı həllediciyə əlavə olunan pis həlledicinin konsentrasiyası arasında ekstremal asılılıq müşahidə olunur (şəkil 7.4).

Belə asılılıq ona görə baş verir ki, əvvəlcə pis həlledicinin əlavə olunan ilk hissələri həlledici qarışığının keyfiyyətini yaxşılaşdırır, bu zaman $[\eta]$ artır, k' isə azalır,

sonrakı əlavələr isə pisləşdirilir və $[\eta]$ -azalır, k' - isə artır. Son vaxtlar belə ekstremal asılılıq bir çox sistemlərdə müşahidə olunmuşdur. Xarakteristik özlülüynün iki dənə additiv qiyməti

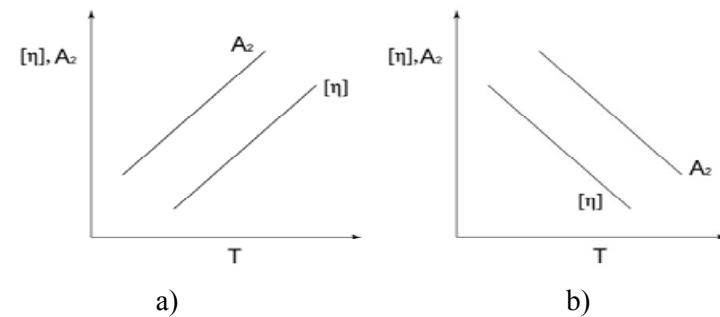
$$[\eta]_{add} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (7.76)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada $[\eta]_1$ və $[\eta]_2$ -polimerin hər bir

mayədə ölçülmüş xarakteristik özlülükləri, φ_1 və φ_2 isə bu mayelərin binar qarışıqda həcm paylarıdır. Xarakteristik özlülüynün ölçülmüş və aditiv qiymətləri arasındakı fərq həm müsbət, həm də mənfi qiymətlər ala bilər. $[\eta]$ -nin bu xarakteri iki faktorla – mayeləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri və onlardan birinin polimerdə adsorbsiyasının digərinin adsorbsiyasından böyük olmasıdır. Əgər mayelər bir-biri ilə zəif qarşılıqlı təsirdədirlərsə, onlar polimerlə güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar və belə sistemdə polimer yumağı çox şişir və $[\eta] > [\eta]_{add}$ olur. Əksinə, mayelər bir-biri ilə güclü qarşılıqlı təsirdədirsə, onda onların polimerlə qarşılıqlı təsirləri zəif olur və yumağ zəif şişir və $[\eta] < [\eta]_{add}$ olur.

Beləliklə, nəzəriyyədən görünür ki, χ və $\Delta[\eta]$ kəmiyyətlərinin işarələri uyğun gəlir və bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu uyğunluq keyfiyyət xarakteri daşıyır.

Xarakteristik özlülük temperatur artdıqda bəzi hallarda artır, bəzi hallarda isə azalır. Bu dəyişmə həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyinin temperatur əmsalı ilə və xüsusi halda sistemin ikinci virial əmsalını temperatur əmsalı ilə əlaqədardır. (şəkil 7.5).



Şəkil 7.5.

Əgər həlledicinin polimer termodinamik hərisliyi temperatur artdıqca yaxşılaşarsa (A_2 -artır), polimer yumağı çox şişir və $[\eta]$

artır. Bu, məhlulun fazalara ayrılmasının yuxarı böhran temperaturunun (*AYBT*) olduğu sistemlər üçün doğrudur. Bəzən əksinə, temperatur artdıqca polimerə hərislik (A_2) və $[\eta]$ azalır. Bu isə fazalara ayrılmanın aşağı böhran temperaturu (*AABT*) olan sistemlər üçün doğru olur.

§7.8. Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələri

Məhlulda maddənin molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlarsa, belə məhlullar qatı məhlullar adlanırlar. Polimer məhlullarında bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində özlülük kəskin olaraq artır və onun qiyməti təmiz həlledicinin özlülüyündən dəfələrlə böyük olur.

Ferri nisbi özlülüü yüzdən artır olan $(\eta_{\text{мршл}}/\eta_{\text{нррел}}) \geq 100$ məhlulların qatı məhlullar hesab olunmasını təklif etmişdir.

Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələrinin tədqiqi həm polimerlərin yenidən emal texnologiyasının qarşısında duran məsələlər baxımından, həm də onların fluktuasiya xarakterli fəza torunun quruluşu haqqında qiymətli məlumatlar almaq baxımından çox maraqlıdır. Daxilində həlledici yerləşən fluktuasiya xarakterli fəza toru müəyyən cıxıqla qablaşmış makromolekullardan təşkil olunmuş aqreqatlardan və assosiatlardan ibarətdir.

Məhlulun makromolekullar və həlledici tərəfindən tutulmayan sərbəst həcmi, sıxlığı və toru əmələ gətirən aqreqatların nizamlılıq dərəcəli bu cür torun quruluşunun əsas elementləridir.

Məhlulun deformasiyaya məruz qaldıqda fluktuasiya torunun və makromolekulyar aqreqatların dağılması və makromolekulyar yumaqların yüksək elastikliyi yaradan (açılması) prosesləri başlayır.

Əgər məhlula tətbiq olunan mexaniki enerji molekulların istilik hərəkətlərinin enerjisi ilə eyni tərtibdədirsə, başqa sözlə, deformasiya sürəti kiçikdirsə, onda məhlulun quruluşunun dəyişməsi də kiçik olur və bu dəyişmələr istilik hərəkəti nəticəsində aradan qalxır. Buna görə də məhlulun quruluşu axmadan əvvəl və axmadan sonra praktiki olaraq eyni olur. Bu mənada σ_{cup} və ε kəmiyyətlərinin kiçik qiymətlərində ölçülən ən böyük Nyuton özlülüü quruluşu dəyişməyən məhlulun axmasını xarakterizə etdirir və ona görə də müxtəlif faktorların

η_0 -in qiymətinə təsirini öyrənməsi çox vacibdir.

§7.9. Qatı məhlulların ən böyük Nyuton özlülüyünə (η_0)- təsir edən amillər

1. Məhlulun konsentrasiyasının təsiri.

Polimer məhlullarının xassələri iki qrupa bölünə bilən müxtəlif nəzəriyyələr baxımından geniş konsentrasiya oblastunda təhlil edilmişdir.

Onlardan biri məhlulda özlərini müstəqil quruluş vahidli kimi onlardan molekulyar yumaqların mövcudluğu təsəvvürlərinə (duru məhlullar yaxınlaşması), ikincisi isə fluktuasiya toru və sərbəst həcmi olması təsəvvürlərinə (polimer orintiləri yaxınlaşması) əsaslanır.

Birinci qrup nəzəriyyələrə əsaslanaraq alınan nəticələr mütəhərrik zəncirli polimerlərin duru məhlullarında özlərini doğruldurlar.

Sərbəst həcm təsəvvürlərinə əsaslanaraq alınan tənliklər isə qatı polimer məhlullarının özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığını daha yaxşı təsvir edir. Duru məhlullar üçün ilk tənlik Fudjiti və Kisimeto tərəfindən təklif olunmuşdur.

$$-\frac{1}{\ln a_c} = f(T, \varphi_1^*) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{(\varphi - \varphi_1^*)} \quad (7.77)$$

$$a_c = \frac{\eta(T, \varphi_1) (1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*) (1 - \varphi_1)} \quad (7.78)$$

Burada $\eta(T, \varphi_1)$ və $\eta(T, \varphi_1^*)$ - T -temperaturunda həlledicinin həcmi payları φ_1 və φ_1^* olan məhlulların özlülük əmsalları (ikinci məhlul standart məhlul kimi seçilmişdir), $f(T, \varphi_1^*)$ - standart konsentrasiyalı məhlulun nisbi sərbəst həcmi, $\beta'(T)$ - polimerlə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsir funksiyasıdır.

(7.77) düsturundan görünür ki, $\frac{1}{\ln a_c} - f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right)$ -

asılılığı düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin bucaq əmsalına görə $\beta'(T)$ funksiyasını, bu düz xəttin ordinat oxunu kəsərək ayır-
dığı parçanın vasitəsilə isə $f(T, \varphi_1^*)$ funksiyasını tapmaq olar.
Qeyd edək ki, standart kimi istənilən konsentrasiyalı məhlul və
ya təmiz polimer ($\varphi_1^* = 0$) götürülə bilər.

Bir çox polimer-həllədiciləri üçün (7.78) düsturu
təcrübi olaraq yoxlanılmış və $\varphi_2 < 0,5$ olan məhlullar üçün
təcrübədən alınan nəticələrlə bu düsturdan alınan nəticələrin
üst-üstə düşükləri müəyyən edilmişdir.

Bukki və Kelli polimerin və həllədicinin sərbəst həcmi
üçün (V_{f_2} və V_{f_1}) tapılmış qiymətlərindən istifadə edərək
polimer məhlulunun özlülüyünü konsentrasiya ilə əlaqələndirən
ikinci tənliyi almışlar.

$$f_2 = \frac{V_{f_2}}{V} = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s) \quad (7.79)$$

$$f_1 = \frac{V_{f_1}}{V} = 0,025 + \alpha_s (T - T_s') \quad (7.80)$$

Burada f_1 və f_2 - uyğun olaraq, həllədicinin və polimerin
sərbəst həcmə verdiyi paylar, 0,025 - maddənin şüşələşmə
temperaturunda nisbi sərbəst həcmi, $4,8 \cdot 10^{-4} (1/^\circ C)$ - polimerin
istidən genişlənmə əmsalı, α_s - həllədicinin istidən genişlənmə
əmsalı ($10^{-3} \frac{1}{^\circ C}$ tərtibində olur), T_s , T_s' - polimerin və
həllədicinin şüşələşmə temperaturlarıdır.

Sərbəst həcmələri additivliyini qəbul edərək müəlliflər

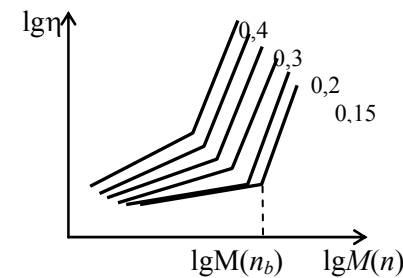
$$\ln(\eta/B) = 4 \ln d_2 \left\{ \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s)] + \right. \quad (7.81)$$

$$\left. + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_s (T - T_s')] \right\}^{-1}$$

düsturunu almışlar. Burada d_2 - polimerin məhlulda sıxlığı və
ya kütlə konsentrasiyası, φ_2 - polimerin məhlulda həcm hissəsi,
 η - məhlulun özlülüğü, B - polimerin molyar kütləsindən asılı
parametrdir. Bu düstur bir sıra sistemlər üçün yoxlanılmış və
müəyyən olunmuşdur ki, təcrübi nəticələrlə hesablama
alınmış nəticələr həll olmuş polimerin şüşələşmə temperaturun-
dan yuxarı temperaturalarda daha yaxşı üst-üstə düşürlər. Lakin
bəzi sistemlərdə sərbəst həcmələri additivliyi ödənilmədiyindən
təcrübə ilə nəzəriyyənin verdiyi nəticələr bir-birindən
fərqlənirlər.

2. Molekulyar kütlənin təsiri.

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüğünün loqarifminin
($\lg \eta$) polimerləşmə dərəcəsinin loqarifmindən ($\lg n$) asılılığı
təmiz polimerlərdə olduğu kimi polimerləşmə dərəcəsinin
böhran qiymətində kəsişən iki düz xəttə ifadə olunur (şəkil
7.6).



Şəkil 7.6.

Şəkildən görmək olar
ki, polimerləşmə
dərəcəsinin $n > n_b$
qiymətlərində düz xəttin
bucaq əmsalı polimerin
müxtəlif həcm
hissələrindəki bütün
məhlullar üçün eyni olub,
3,4-ə bərabərdir.

Bukkinin nəzəri
mülahizələrinə əsasən
məhlulun konsentrasiyası azaldıqda düz xətlərin kəsişmə
nöqtələri n_b -nin qiymətlərini artırır. Lakin polimerləşmə

dərəcəsinin məhlulun konsentrasiyasına hasili dəyişməyərək ($n_b \cdot c$) təxminən sabit qalır. Bu hasil polimerin təbiətindən asılıdır. Polimer zənciri sərt olduqda $n_b \cdot c$ hasili daha kiçik olur.

Temperatur artdıqda $n_b \cdot c$ hasili cüzi olaraq artır. Qeyd edək ki, polimerləşmə dərəcəsinin böhran qiyməti (n_b) məhlulda flüktuasiya fəza torunun yaranmağa başlaması halına uyğun gəlir. Şəkildəki qrafiklərdən alınan nəticələr və $n_b \cdot c$ hasilinin sabitliyi göstərir ki, fəza flüktuasiya toru polimerin molyar kütləsi böyük olduqca məhlulun daha kiçik konsentrasiyalarında əmələ gəlir.

3. Həllədicinin təsiri.

Polimer məhlullarının özlülüyü polimerin məhluldakı həcm payı ilə yanaşı həllədicinin təbiətindən də asılıdır. Burada əsas rolu həllədicinin özlülüyü, həllədicinin polimerə termodinamik hərisliyi və ya onun keyfiyyəti oynayır. Əgər iki həllədicinin polimerə hərisliyi eyni, özlülükləri fərqlidirsə, onda özlülüyü böyük olan həllədicidəki məhlulun özlülüyü daha böyük olur. Bu fərq nisbətən kiçik olur. Lakin həllədicilərin polimerə termodinamik hərisliklərinin fərqi məhlulun özlülüyünə əsaslı sürətdə təsir göstərir və bu təsir polimer zəncirinin sərtliyi və zəncirlərarası qarşılıqlı təsir böyük olduqda özünü daha çox büruzə verir.

Mütəhərrik zəncirli polimer (məsələn, polidimetilsiloksan) məhlullarının özlülüyü məhlulun praktik olaraq bütün konsentrasiya oblastında həllədicinin polimerə hərisliyi azaldıqda (həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikdə) azalır, sərt zəncirli və pol-yar polimer (məsələn, asetatselluloza) məhlulların özlülüyü isə artır.

Mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının, həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyün azalması, makromolekulyar yumaqların sıxılması ildə izah olunur. Lakin sərtzəncirli polimer məhlullarının həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyün

artması bu cür izah oluna bilməz. Bu həllədicinin polimer molekullarından ibarət aqreqatların dağılması ilə izah oluna bilər. Aydın ki, həllədicini termodinamik mənada yaxşıdırsa, yəni polimerə hərisliyi böyükdürsə, o polimerin quruluşunu daha çox dağıdır və ona görə də məhluldakı flüktuasiya toru belə halda çox da sıx olmur.

Pis həllədicini isə yalnız möhkəm olmayan quruluş oblastlarına girə bilər və daha möhkəm quruluşa malik olan oblastlar dağılmamış qalırlar. Ona görə məhlulun flüktuasiya toru daha sıx olur və bu isə özlülüyün daha böyük qiymətlərinə gətirir.

Beləliklə, həllədicinin termodinamik keyfiyyətinin pisləşməsi həm makromolekulların konformasiyasına, həm də onların aqreqatlaşma dərəcəsinə təsir göstərir ki, bunların birincisi özlülüyü azaldır, ikincisi isə artırır. Əgər bu iki effekt bir-birini kompensə edərsə, onda polimer məhlulunun özlülüyü həllədicinin keyfiyyətindən asılı olmur.

Bu nəticələr göstərir ki, duru məhlullarda müşahidə olunan qanunauyğunluqları qatı məhlullara aid etmək olmaz. Doğrudan da, məsələn, duru məhlullarda həllədicinin özlülük azalır, qatı məhlulların isə nisbi özlülüyü artır.

4. Temperaturun təsiri.

Polimer məhlullarının Nyuton özlülüyünün qiyməti, kiçik-molekullu mayelərdə olduğu kimi, temperaturun artması ilə azalır və bu adətən istilik hərəkətinin təsiri nəticəsində məhlulun quruluşunun dəyişməsinə əsasən izah olunur. Təmiz mayelərdən fərqli olaraq məhlullarda temperatur artdıqda istilik hərəkətinin intensivliyinin artması ilə yanaşı həllədicinin həll olan maddəyə termodinamik hərisliyi, başqa sözlə, həllədicinin keyfiyyəti dəyişir. İstilik hərəkətinin intensivliyinin artması həm də özlülüyün azalmasına səbəb olur, lakin həllədicinin keyfiyyəti temperaturdan asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir, temperaturun artması ilə həllədicinin keyfiyyətinin yaxşılaşması istilik hərəkəti kimi məhlulun quruluşunun dağılması istiqamətində təsir edir və beləliklə, özlülük bu halda kəskin

azalır. Bu otaq temperaturlarında polimerin keyfiyyətə pis, temperatur artdıqca isə keyfiyyətə yaxşı həlledicilərdəki məhlullarda baş verir (şəkil 7.7, 2 əyrisi.). Əgər temperatur artdıqda həlledicinin keyfiyyəti pisləşirsə, onda məhlulu qızdırdıqda, onun quruluşu dağılmır, əksinə yeni quruluş yaranır və bu istilik hərəkətinin təsirini zəiflədir. Bu səbəbdən ikinci halda özlülük temperaturun dəyişməsindən asılı olaraq zəif dəyişir (şəkil 7.7, 1 əyrisi).

Beləliklə, əgər otaq temperaturunda polimerin pis həlledicidəki məhlulunun özlülüyü yaxşı həlledicidəki məhlulun özlülüyündən çox böyükdürsə, temperaturun artması ilə bu məhlullar eyni özlülüyə bərabər ola bilər, başqa sözlə, temperatur artdıqda polimerin pis və yaxşı həlledicidəki məhlullarının özlülüklərinin fərqi aradan qalxır.

Beləliklə, yadda saxlamaq lazımdır ki, temperaturun polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünə təsiri eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin temperaturdan necə asılı olması ilə sıx əlaqədardır. Hər bir polimer üçün xarakterik olan müəyyən temperatur oblastı vardır ki, bu oblastda məhlulda baş verən quruluşun əmələ gəlməsi prosesi nəticəsində temperaturun artması ilə özlülük artır.

Qatı məhlullar üçün özlülüynün temperatur asılılığı

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}} \quad (7.82)$$

Frenkel-Eyrinq tənliyi ilə ifadə olunur. Burada $\Delta G_{\text{öz}}$ -özlü axma prosesinin aktivləşmə Gibbs sərbəst enerjisi, R -universal qaz sabiti, T -mütləq temperatur və A -sabitdir.

Özlü axmanın aktivləşmə parametrlərinin hesablanması eksponentin əmsalının qeyri-müəyyənliyi nəticəsində çətinləşir.

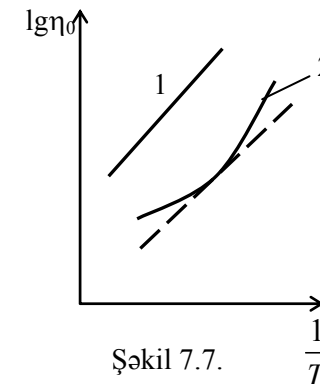
(7.82) ifadəsində $e^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}}$ -həddinin ölçü vahidi olmadığından A -sabit mayenin çox yüksək temperaturlardakı özlülüyünü xarakterizə edir, çünki belə temperaturlarda $e^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}} > 1$ olur.

Məlumdur ki, çox yüksək temperaturlarda, yəni mayenin temperaturu qaynama temperaturuna yaxınlaşdıqda ($T \rightarrow T_{\text{qay}}$) bütün mayelərin özlülüyü 10^{-4} Pa·s qiymətinə yaxınlaşır. $T > T_{\text{qay}}$ temperaturlarda maye buxara çevrilir və eyni zamanda məlumdur ki, yüksək temperaturlarda qazların özlülüyü 10^{-4} Pa·s qiymətinə yaxınlaşır. Qeyd edək ki, plazmanın da özlülüyü bu qiymətə yaxınlaşır. Beləliklə, özlülüynün bu qiyməti istənilən maye üçün xarakterikdir və bu prosesə $\tau = 10^{-12} \div 10^{-13}$ san relaksasiya müddəti uyğun gəlir. Bu atomların rəqsi hərəkətlərinə uyğun gələn özlülükdür. Beləliklə, Kobekonun təklif etdiyi kimi (7.82) ifadəsindəki eksponentin əmsalı bütün cisimlər üçün eyni olub, $A = 10^{-4}$ Pa·s qiymətini alır. Onda (7.82) ifadəsindən

$$\Delta G_{\text{öz}} = 2,303RT \lg \frac{\lambda}{10^{-4}} \quad (7.83)$$

$$\lg \eta = \lg 10^{-4} - \frac{\Delta S_{\text{öz}}}{2,303 \cdot K} + \frac{\Delta H_{\text{öz}}}{2,303 \cdot K} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.84)$$

alırıq. Özlülük məlum olarsa (7.83) ifadəsindən $\Delta G_{\text{öz}}$ -ün qiymətini, (7.84) ifadəsindən isə $\lg \eta - 1/T$ -asılılığından özlü axmanın aktivləşmə istiliyini və onların fərqiindən axmanın aktivləşmə entropiyasını tapa bilərik. Axmanın aktivləşmə parametrləri məhlulun quruluşunun dəyişməsinə çox həssasdır. Özlü axmanın aktivləşmə istiliyi $\Delta H_{\text{öz}}$ məhlulun möhkəmliyi, aktivləşmə entropiyası isə onun nizamlılıq dərəcəsi haqqında qiymətli məlumatlar verir.



Şəkil 7.7.

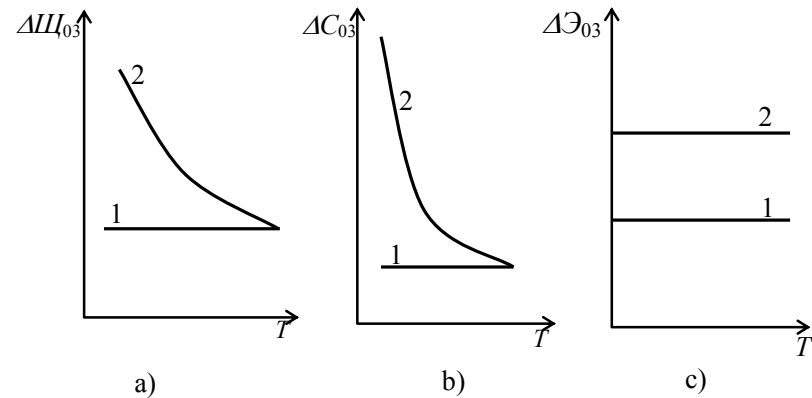
Məsələn, qeyri-polyar və az polyar, başqa sözlə, mütəhərrik zəncirli polimerlərin məhlulları üçün geniş temperatur diapozonunda

$\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığının düzxətli olması xarakterikdir (şəkil 7.7-də 1

xətti).

Bu, o deməkdir ki, $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ kəmiyyətləri verilmiş temperatur intervalında temperaturdan asılı deyirdilər. Bu zaman onların qiymətləri kiçik olur ki, bu isə quruluşun möhkəm olmasına və nizamsızlığına dəlalət edir (şəkil 7.8, a və 7.8, b-də 1 düzxətləri).

Polyar polimerlərin məhlulları üçün $\lg\eta-1/T$ -asılılığı əyri xəttli olur (şəkil 7.7-də, əyri 2). Bu halda $\Delta H_{\text{öz}}$ -kəmiyyətinin qiyməti əyrinin hər bir nöqtəsinə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsali vasitəsilə tapılır. $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ kəmiyyətlərin temperaturun funksiyalarıdır (7.8, a və b, 2 əyriyələri) və kiçik temperaturlarda, məsələn, asetat sellüloza üçün uyğun olaraq $\Delta H_{\text{öz}}=188,5$ kC/mol, $\Delta S_{\text{öz}}=290,5$ kC/mol qiymətlərini alırlar. Bu isə kiçik temperaturlarda məhlulun möhkəm nizamlı quruluşa malik olduğunu göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi, məhlulu qızdırdıqda onun quruluşu dağılır və $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ yüksək temperaturlarda kəskin azalır. Əksər hallarda bu iki effekt bir-birini kompensə edir və ΔG_{r03} -ün qiyməti kiçik olur və temperaturdan asılı olmur (şəkil 7.8, c-də 1 və 2 xətləri).



Şəkil 7.8.

Polimer məhlullarının axmasının aktivləşmə parametrlərinin polimerin konsentrasiyasından və molyar kütləsindən asılılığı

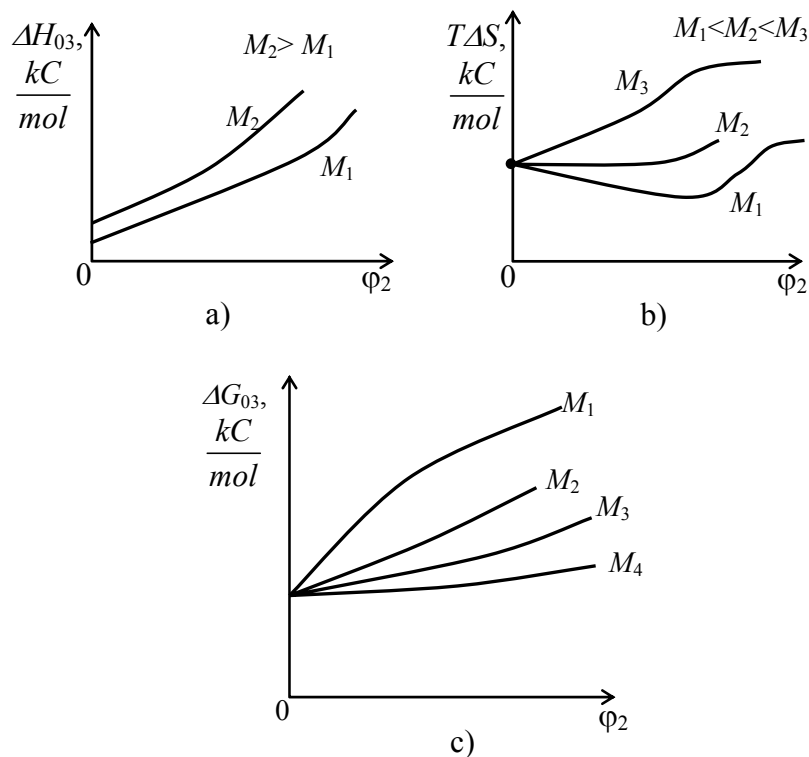
şəkildə göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, aktivləşmə istiliyi molyar kütlə artdıqca molyar kütlənin müəyyən qiymətinə qədər artır, sonra isə sabit qalır, aktivləşmə entropiyası kəsilməz olaraq azalır və bu səbəbdən həm özlülük, həm də aktivləşmə sərbəst enerjisi kəsilməz olaraq artır.

Deyilənlərdən aydın olur ki, molyar kütlə artdıqca aktivləşmə istiliyinin praktik olaraq sabit qalmasına baxmayaraq aktivləşmə sərbəst enerjisi aktivləşmə entropiyasının azalması hesabına kəskin artır.

Şəkil 7.9, b-dən görüldüyü kimi, aktivləşmə entropiyası müxtəlif işarəlilər ala bilər. Əgər məhlulun quruluşunun dağılması üstünlük təşkil edirsə, hər bir axma aktında sistem daha nizamsız olur və aktivləşmə entropiyası müsbət olur. Əgər axma aktında makromolekulların açılması və istiqamətlənməsi üçün gəlicə, onda axma zamanı sistem daha nizamlı olur və aktivləşmə entropiyası mənfi olur. Polimerin molyar kütləsi azaldıqda, onun yayılma dərəcəsi azalır və orientasiya effekti özünü az biruzə verir və ΔS -in mənfi qiymətləri modulca azalır və sonra öz işarəsini dəyişir.

Məhlulun axmasının aktivləşmə istiliyinin konsentrasiyadan asılılığı müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif olur. Termodinamik yaxşı həlledicilərdə məhlulun aktivləşmə istiliyi $\Delta H_{\text{öz}}$ monoton olaraq artır (şəkil 7.9, b), termodinamik pis həlledicilərdə isə kiçik konsentrasiyalar oblastında $\Delta H_{\text{öz}}-\varphi_2$ asılılığında minimum müşahidə olunur.

Nəhayət, qeyd edək ki, temperaturun, həlledicinin təbiətinin, sürüşmə gərginliyinin və məhlulun konsentrasiyasının polimerlərin qatı məhlullarını özlülüyünə təsirləri bir-birini qarşılıqlı kompensə edirlər, başqa sözlə, bu effektlərin superpozisiyası müşahidə olunur. Bu effektləri dəyişməklə istənilən özlüklü polimer məhlulları almaq olar.



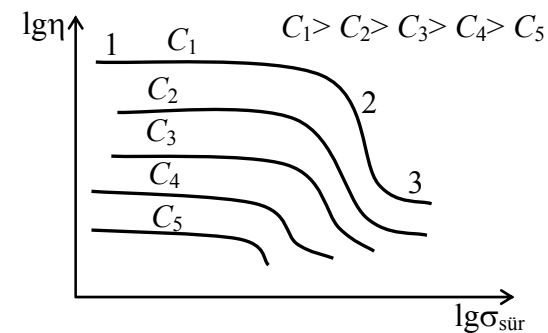
Şəkil 7.9.

§7.10. Struktur özlülüyü

Uzun müddət hesab olunurdu ki, II növ gellərin əsas xüsusiyyəti onların axıcı olmamasıdır. Lakin bu növ gellər sürüşmə gərginliyinin müəyyən limit qiymətindən böyük qiymətlərdə mayelər kimi axıcılığa malikdirlər. Beləliklə, II növ gellər $\sigma < \sigma_s$ qiymətlərində özlərini elastiki bərk cisim kimi, $\sigma > \sigma_s$ qiymətlərində axan maye kimi aparırlar.

Çox böyük sürüşmə sürətlərində və gərginliklərində qatı polimer məhlullarında baş verən quruluş dəyişiklikləri elə böyük olur ki, bu dəyişikliklər istilik hərəkətlərinin təsiri ilə bərpa oluna bilmirlər. Ona görə də özlülük kəskin dəyişir və gərginliyin və deformasiyanın funksiyası olur. Məhlulun quruluşunda baş verən dəyişikliklər özünü mövcud fluktuasiya xarakterli torun dağılmasında və makromolekulların düzəlməsi və qarşılıqlı istiqamətlənməsi hesabına yeni quruluşların yaranmasında biruzə verir. Bu proseslərin nisbətərindən asılı olaraq gərginlik artdıqda məhlulun özlülüyü həm arta, həm azala, həm də sabit qala bilər. Bu isə məhlulun konsentrasiyasından, temperaturdan, həlledicinin keyfiyyətindən, polimer zəncirinin təbiətindən, molyar kütlənin paylanmasından və deformasiya rejimindən asılıdır.

Sürüşmə deformasiyası rejimində, əksər hallarda, sürüşmə gərginliyi artdıqda, məhlulun özlülüyünün bütün konsentrasiyalar üçün azalması müşahidə olunur (şəkil 7.10). Məhlulun özlülüyünün böyük gərginliklərdə azalması, eyni zamanda quruluşunun dağılması və makromolekulların istiqamətlənməsi prosesləri nəticəsində baş verir. Lakin quruluşun bir hissəsi, yəni daha möhkəm hissəsi dağılmır və ən kiçik Nyuton özlülüyünə uyğun gəlir. (Əyrilərin 3-cü hissələri). Qeyd edək ki, əyrilərin 1-ci hissəsi ən böyük Nyuton özlülüyün, 2-ci hissəsi isə struktur və effektiv özlülüyə uyğun gəlir.



Şəkil 7.10.

§7.11. Polimer məhlullarının elastikliyi

Polimer məhlullarının elastikliyi makromolekul zəncirinin təbiətindən və həlledicinin keyfiyyətindən özlülüyə nisbətən zəif asılıdır. Həlledicinin keyfiyyəti mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının elastiklik moduluna praktiki olaraq təsir etmir. Lakin polyar polimerlərin elastiklik modulu termodinamik keyfiyyəti pis olan həlledicilərdə yaxşı həlledicilərdəki məhlulun elastiklik moduluna nisbətən daha böyük olur. Müxtəlif keyfiyyətli həlledicilərdəki məhlulların elastiklik modullarının bu fərqi onların özlülükləri arasındakı fərqdən çox kiçikdir. Beləliklə, demək olar ki, elastiklik modulu özlülüyə nisbətən həlledicinin növünə daha az həssasdır. Bu onunla əlaqədardır ki, qatı polimer məhlullarının özlülüyü əsasən fluktuasiya torunun sıxlığı və zəncirlərarası qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunduğu halda, onların yüksəkəlastikliyi isə polimer zəncirinin mütəhərrikliyi ilə müəyyən olunur. Lakin həlledicinin keyfiyyətinin fluktuasiya torunun sıxlığına təsiri molekulyar zəncirin mütəhərrikliyinə, xüsusən də mütəhərrikliyi böyük olan polimerin mütəhərrikliyininə göstərdiyi təsirdən daha böyükdür. Kifayət qədər sərt zəncirli polimerlərdə, məsələn, geləmələgətirən polimerlərdə isə həlledicinin keyfiyyəti zəncirin mütəhərrikliyinə və eləcə də polimerin elastiklik xassələrinə əsaslı təsir göstərir.

§7.12. Polimer gəllərinin reoloji xassələri

Fəsilə yüksək konsentrasiyalı polimer məhlullarının gel halına keçməsinə və gəlin bəzi xassələri haqqında bəhs edərək görəcəyik ki, geləmələgəlmə prosesi özlülüynin zamana görə kəskin artması ilə xarakterizə olunur. Bu məhlulda müəyyən

şəraitdə zamandan asılı olaraq tədricən istilik hərəkəti kiçik gərginliklərlə möhkəm eninə molekullararası rabitələrin yaranması ilə əlaqədardır. Lakin mövcud iki növ gəllərin reoloji xassələri müxtəlif olur.

Birinci (I) növ gəllərin makromolekulları bir-biri ilə möhkəm eninə kimyəvi rabitələrlə bağlı olduqlarından onlarda axma prosesi baş vermir. Onlar yalnız böyük gərginliklərin kimyəvi rabitələri qırdıqları halda, yəni bütün sistemi dağıtdıqları halda axa bilirlər. Bu halda dağılmış quruluşun hissələri yerlərini dəyişirlər, yəni kimyəvi axma müşahidə olunur. Kiçik normal və tangensial gərginliklərdə I növ gəllər fəza torundan və şişmə dərəcəsiindən asılı böyük, dönən, yüksəkəlastiklik deformasiyalara malik olurlar. Bu növ gəllər üçün

$$\sigma = \frac{dRT}{M_1} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (7.85)$$

düsturunu tədqiq etmək olur. Burada λ -nisbi uzanma deformasiyası, d -polimerin sıxlığı, M_1 -torun düyünləri arasındakı hissənin molyar kütləsidir. Bu düstura görə

$$\sigma - \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \text{-asılılığı düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin}$$

bucaq əmsalından M_1 -nin qiymətini hesablamaq olar. Çox kiçik deformasiyalarda σ ilə λ arasında düz mütənasib asılılıq müşahidə olunur.

II növ gəllər fluktuasiya xarakterli olmayan fəza toruna malik olduqlarından onlar relaksasiya xarakterli yüksəkəlastikli dönən deformasiyalara uğramaq qabiliyyətinə malikdirlər. II növ gəllərin yüksəkəlastik deformasiyaları molekullararası qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır və ona görə də energetik xarakter daşıyır. Məhz buna görə də belə gəllərin sürüşmə modulu (Yunq modulu) temperatur artdıqca azalır və qatı məhlullardan fərqli olaraq həlledicinin keyfiyyətindən asılı olur.

IX Fəsil

Polimer məhlullarının quruluşu

Polimer məmulları əksər hallarda məhlullardan formalaşır və bu məmulların quruluşları məhlulların quruluşları ilə müəyyən olunur. Bu səbəbdən polimer məhlullarının öyrənilməsi polimerlərin tədqiq olunmasından az əhəmiyyətli deyildir.

Kiçikmolekullu mayelərdə olduğu kimi, polimer məhlullarını tədqiq etdikdə əsas məlumatlar mənbəyi rolunu kiçik bucaqlarda rentgen səpilməsi, işığın reley səpilməsi, özlülüyün və dielektrik relaksasiyası ölçmələri, HMP, termodinamik araşdırmalar və s. metodlar oynayır.

Bütün bu metodların tətbiqi göstərir ki, iki mayeni bir-biri ilə qarışdırdıqda onların hər ikisinin quruluşları dəyişir. Belə dəyişmələr məsələn, güclü quruluşa malik olan suya müxtəlif ionları daxil etdikdə özünü daha aşkar biruzə verir. Bu zaman su molekullarının translyasiya hərəkəti və relaksasiya müddəti dəyişir. Su-spirit sistemlərində analogi hadisələr baş verir: suyun böyük konsentrasiyalarında onun quruluşu əsasən saxlanır və spirit molekulları bu quruluşa asanlıqla daxil olur, spiritin böyük konsentrasiyalarında isə məhlula daxil edilən su onun quruluşunu dəyişdirir.

Quruluş dəyişmələri həlledici su olmayan məhlullarda da müşahidə olunur. Bu zaman məhlulun komponentlərinin bir-birinə hərisliyindən asılı olaraq bəzi hallarda müxtəlif növ komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirlər (solvatasiya), bəzən isə eyni növ komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirlər (assosiasiya) üstünlük təşkil edir. Beləliklə, solvatlar və assosiatlar eyni zamanda onların rüseymləri olan konsentrasiyanın fluktasiyası kimi məhlulun quruluş elementləri hesab oluna bilər.

Durulaşdırılmış polimer məhlullarının osmotik təzyiqinin və özlülüyünün tədqiqi göstərir ki, polimer molekulları ətrafında

polimolekulyar solvat layları mövcuddur. Bu solvat laylarında olan həlledici molekullarının tətbiq olunan müxtəlif metodlarla tapılan sayları eyni olmur. Polimeri solvatlaşdıran həlledici molekullarının sayını bir sıra metodlarla-termokimya (həllolma istiliyini və istilik tutumunu ölçməklə), sıxılma əmsalını və dielektrik relaksasiyasının öyrənməklə, nüvə maqnit rezonansı metodu və s. metodlarla təyin etmək olar.

§9.1. Durulaşma və sorbsiya istiliyinin təyini

Bu kəmiyyəti tapmaq üçün tətbiq olunan ilk metod məhlulun durulaşdırılmasının inteqral istiliyinin tapılmasına əsaslanmışdır.

Əvvəlcədən hazırlanmış məhlulun durulaşdırılmanın q inteqral istiliyinin həlledicinin kütlə payından (ω_1) asılılığı öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, ω_1 - artdıqca polimerin həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirə girməyən funksional qruplarının sayı azalır və ona görə q azalır.

Polimerlə istiliyin ayrılması ilə nəticələnən qarşılıqlı təsirdə olan həlledici molekulları "bağlı" polimerlə heç bir istilik effekti ilə müşayiət olunmayan qarşılıqlı təsirdə olan həlledici isə "sərbəst" həlledici adlanır.

Solvat laylarında olan həlledicilərin molekullarının sayını, yəni "bağlı", həlledicinin miqdarını onun polimerlə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmayan digər mayedəki məhlulundan polimer tərəfindən sorbsiya olunmasını ölçməklə tapmaq olar. Bunun üçün P -polimerinin A və B həlledicilərinin bir-birindəki məhlulunda A ilə qarşılıqlı təsirdə olduğu (sorbsiya etdiyi) B ilə isə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmadığı qəbul olunur. Bu halda polimer B mayesini sorbsiya etmədiyindən onların islatma istiliyi çox kiçik olur. Sonra A -nın polimerlə sorbsiya izotermi və sorbsiya istiliyi təyin olunur. Beləliklə, ölçülən istilik effektinin polimeri sorbsiya olunmuş nə qədər həlledici molekuluna

uyğun gəlidiyi və uyğun olaraq solvat layının qalınlığı tapılır.

§9.2. Məhlulların sıxılma əmsalı metodu

Mayelər və maye məhlulları nisbətən kiçik sıxılmaya malikdirlər və bu sıxılma həmin maye daha böyük təzyiç altında olduqca daha kiçik olur. Bir sıra mayelər üçün 1200 MPa təzyiç altında sıxılma əmsalı atmosfer təzyiqindəki sıxılma əmsalının təqribən 6-7%-ni təşkil edir. Məhlulda olan dipollar və ionlar intensivliyi çox böyük olan elektrik sahələri yaradırlar ki, onlar da

$$P_{dip} = \frac{\varepsilon - 4}{4\pi\varepsilon^2} \frac{\mu^2}{r^6} \quad (9.1.)$$

düsturu ilə hesablanı bilən böyük təzyiqlərə ekvivalentdirlər. Burada μ -dipol momenti, ε -mühitin dielektrik nüfuzluğu, r -dipoldan olan məsafədir. Cədvəl 9.1-dən göründüyü kimi, r -artdıqca P_{dip} kəskin azalır.

Cədvəl 9.1

r	1	3	5	10
P_{dip}	7900	97,5	12,6	0,8

Dipolun bilavasitə yaxınlığında elektrik sahəsi çox böyük olduğundan ona yapışan maye layı çox sıxılmış olur və bu layın sıxılma əmsalı da çox kiçik olur. Dipoldan uzaqlaşdıqca sahənin təzyiçi azalır və sıxılma əmsalı β_T artır. $P_{dip}=f(r)$ qrafikinə əyriliyi çox böyük olduğundan dipola yapışan solvat layı sıxılmayan ($\beta_T \sim 0$) solvat həcmi adlanır. Bu həcmdən kənarında olan mayenin sıxılma əmsalı normal qiymətlər alır (β_0).

Həllədicinin sıxılmayan solvat layında olan hissəsini α -ilə

işarə etsək, $(1-\alpha)$ mayenin yerdə qalan, yəni "sərbəst" hissəsi" olacaqdır.

Onda

$$\beta_T = \beta_0(1-\alpha) \quad (9.2)$$

və

$$\alpha = \left(1 - \frac{\beta_T}{\beta_0}\right) \quad (9.3)$$

olar.

Əgər 100q məhlulda m_q -həllolan polimer, $(100-m)_q$ -həllədi-ci varsa onda sıxılmayan həllədicinin miqdarı

$$m' = (100 - m) \cdot \left(1 - \frac{\beta_T}{\beta_0}\right) \quad (9.4)$$

olar. Buradan $1q$ həllolan maddə ilə bağlı olan həllədicinin miqdarı (h)

$$h = \frac{\left(1 - \frac{\beta_T}{\beta_0}\right)(100 - m)}{m} \quad (9.5)$$

olacaqdır. h -in 1 mola hesablanmış və sonsuz kiçik konsentrasiyaya ekstropolyasiya olunmuş qiyməti solvatlaşma dərəcəsi adlanır.

§9.3. Dielektrik relaksasiyası metodu

Aydındır ki, polimer məhlulunda bağlı həllədicisi ilə sərbəst həllədicinin molekullarının yürünlükləri bir-birindən fərqlidirlər. Solvat layında olan həllədicisi molekulları polimerlə sıx bağlı olduğundan onlar daha az yürüklüyə malikdirlər və buna görə də məhlulun dielektrik nüfuzluğu təmiz həllədicinin dielektrik nüfuzluğundan kiçik olur.

1 ml məhlulun ümumi məxsusi polyarizasiyasını ($P_{üm}$) üç həddin additiv cəmi kimi göstərilə bilər.

$$P_{\text{um}} = P_1 n_1 + P_2 n_2 + P_3 n_3 \quad (9.6)$$

Burada n_1 və n_2 uyğun olaraq, sərbəst və bağlı həlledicinin qramlarla miqdarı, n_3 -1 ml məhlulda polimerin qramlarla miqdarı, P_1, P_2, P_3 -onların

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (9.7)$$

düsturu ilə hesablanan məxsusi polyarizasiyalarıdır. Burada d -komponentin sıxlığı, ε -təmiz həlledicinin dielektrik nüfuzluğudur. 1ml məhlulun polyarizasiyası

$$P_{\text{um}} \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \quad (9.8)$$

olur. Burada ε' -məhlulun dielektrik nüfuzluğudur. Əgər 1 ml məhlulda həlledicinin ümumi miqdarı

$$S = n_1 + n_2 \quad (9.9)$$

olarsa, onda

$$P_1(S - n_2) + P_2 n_2 + P_3 n_3 = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \quad (9.10)$$

olar. Buradan 1q polimerlə bağlı olan həlledicinin qramlarla h miqdarı üçün

$$h = \frac{n_2}{n_3} = \frac{P_1 S + P_2 n_2 + \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}}{n_3(P_1 - P_2)} \quad (9.11)$$

yaza bilərik. Bu metodla bir sıra zülal maddələrinin (hemoqlobin, jelatin və s.) suda məhlulları üçün solvatlaşma dərəcəsi hesablanmışdır. Sərbəst su üçün $\varepsilon' = 81$, bağlı su üçün buzun dielektrik nüfuzluğu $\varepsilon' = 2,2$ götürüldükdə $h = (0,5 + 2,5) q/q$ qiyməti alınır.

§9.4. Nüvə maqnit rezonansı metodu

Sərbəst və bağlı həlledicinin yüklükləri müxtəlif

olduğundan onlar üçün nüvə spin-qəfəs və spin-spin qarşılıqlı təsir müddətləri (T_1, T_2) və nüvə maqnit rezonansı (HMP) udulması xəttinin eni müxtəlif olur. Bağlı suyun HMP xətti daha enli olur. Bu iki rezonans xətlərinin əhatə etdiyi sahələri və nüvələrin ümumi sayını bilməklə 1q polimerə solvatlanmış həlledicinin qramlarla miqdarını, yəni solvatlaşma dərəcəsini hesablamaq olar.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, demək olar ki, məhlulda həlledicinin bir hissəsi solvat layını təşkil edir (bağlı həlledici) və bu layda olan molekullar polimer tərəfindən böyük enerji ilə saxlanır. Həlledicinin qalan hissəsi polimerlə çox zəif qarşılıqlı təsirdə olduğundan "sərbəst" olur.

Polimerin polyar qrupları çox olduqca və onların hidrogen rabitəsi yaratmaq qabiliyyəti böyük olduqca bağlı suyun miqdarı daha çox olur. Məsələn, polivinilspirtin və zülalların suda məhlullarında solvat layında həlledicinin (suyun) 64%-i ola bilər. Bəzi hallarda, tamamilə bağlı olur. Güclü polyar polimerin suda məhlulunda sərbəst su məhlulun sonrakı durulaşdırılması zamanı meydana çıxır.

Bağlı həlledici sərbəst həllediciyə nisbətən daha istiqamətlənmiş, nizamlanmış və sıxılmış olur və onun molekullarının yüklüyü daha kiçik olur.

Həllolmanın parsial entropiyasının (ΔS_1) mənfi qiymətlər alması solvat layında həlledici molekullarının daha nizamlı olmasını göstərir. Bu eyni zamanda onu göstərir ki, qatı məhlullarda kiçik molekullu həlledicinin molekullarının düzülüş variantlarının sayı təmiz həlledicidəkinə nisbətən kiçikdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, kiçikmolekullu həlledicilərin istiqamətlənmiş və nizamlı düzülüşlərinin mövcudluğu polimerlərin duru məhlullarında da müşahidə olunur.

Beləliklə, polimerlərin istənilən sonsuz duru məhlullarında belə yaxın solvatlaşma müşahidə olunur, yəni polimer özünün yaxın ətrafının quruluşuna təsir göstərir.

Sərbəst və bağlı həlledicinin faza halları problemi ədəbiyyatda həmişə geniş müzakirə olunur. Həlledicinin kristallaşma və məhlulun fazalara ayrılması temperaturundan böyük temperaturlarda sistem bir fazalı olur. Belə sistemlərdə sərbəst və bağlı həlledici molekullarının yürekliklərinin və nizamlılıqlarının fərqli olmalarına baxmayaraq, onlar müxtəlif fazalar deyillər. Eyni zamanda məhlulda yaxın və uzaq solvasiya olduğundan sərbəst və bağlı həlledicilər arasında sərhəd olmur. Verilmiş temperaturda istilik hərəkətinin təsiri altında molekullar solvat layına girib və çıxı bilirlər. Ona görə orta solvatlaşma dərəcəsi kəmiyyəti hadisəni daha düzgün xarakterizə edir.

Temperaturun və konsentrasiyanın həlledicisinin kristallaşma və məhlulun fazalara ayrılması oblastlarında polimer-həlledici sistemi ikifazalı sayıla bilər.

§9.5. Polimer məhlullarının assosiasiyası

Makromolekullar izolə edilmiş şəkildə polimerlərin yalnız çox duru məhlullarında mövcud ola bilirlər. Məhlulda polimerlərin konsentrasiyasını artırıqda makromolekulların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri və konsentrasiyanın flüktuasiyası nəticəsində solvatlardan fərqli olaraq assosiatların əmələ gəlməsi yəni, eyni növ molekulların birləşməsi prosesi baş verir.

Solvatatlardan fərqli olaraq assosiatların əmələ gəlməsi, başqa sözlə molekullarının assosiasiyası, statistik flüktuasiya xarakterli dönmə prosesidir. Assosiatlar əmələ gəlir, dağılır və yenidən əmələ gəlirlər. Polimerlərin assosiasiya etmə qabiliyyəti, assosiasiya dərəcəsi və assosiatların yaşama müddəti bir sıra faktorlardan asılıdır. Bunlara misal olaraq polimerlərin quruluşunu, makromolekulda dipol-dipol qarşılıqlı təsirləri, hidrogen qarşılıqlı təsirlər və rabitələri yaradan qrupların olmasını, makromolekulun stereorequlyarlığını, həlledicinin təbiətini, məhlulda polimerin konsentrasiyasını,

onun molyar kütləsini, məhlulun temperaturunu və s. göstərmək olar.

Qeyd edək ki, bu faktorlar bir-biriləri ilə əlaqədardırlar.

Polyar polimer qeyri-polyar həlledicidə həll olduqda onun polyar qrupları və hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən qrupları assosiasiya edirlər. Hidrogen rabitələri yaradan qrupları olan polimerlər polyar həlledicilərdə də, hətta suda belə assosiasiya edə bilirlər. Buna misal olaraq polivinilsəpirtin, polimetilenoksidin və s. suda məhlullarını göstərmək olar.

Lakin polyar qrupları olmayan polimerlərin qeyri-polyar həlledicilərdəki məhlullarında da assosiasiya müşahidə olunur. Bu halda assosiasiya edən makromolekullar arasında dispersiya qüvvələri təsir edirlər. Buna misal kimi, polietilenin α -xlor-naftalində və polipropilenin müxtəlif həlledicilərdəki məhlullarını da göstərmək olar.

Həlledicinin təbiəti, onun verilmiş polimerə termodinamik hərisliyi assosiasiya dərəcəsinə kəskin təsir göstərir. Termodinamik pis həlledicilərdə, yəni polimer-həlledici kontaktına nəzərən polimer-polimer kontaktları daha ehtimallı olan məhlullarda daha möhkəm və yaşama müddəti böyük olan assosiatlar əmələ gəlir. Lakin assosiasiyaların əmələ gəlməsi yaxşı həlledicilər mühitində də ($A_2 > 0$) mümkündür. Beləliklə, demək olar ki, həlledicinin termodinamik keyfiyyəti pisləşdikcə assosiasiya dərəcəsi artır və hədsiz pis həlledicilər mühitində dönməyən heterofaza aqreqatları əmələ gəlir.

Məhlulda polimerin konsentrasiyası və molyar kütləsi böyük olduqda assosiasiya dərəcəsi artır. Polimerin molyar kütləsi böyük olduqda assosiasiyanın əmələ gəlməsi üçün tələb olunan konsentrasiya azalır.

Assosiasiya dərəcəsinə çox güclü təsir edən səbəblərdən biri də məhlulun temperaturudur.

Temperatur dəyişərkən fazalara ayrılma və ya binodal ayrısına yaxınlaşdıqda, məhlulda assosiasiya dərəcəsi artır.

Kristallaşan polimerlərin məhlulunu soyutduqda assosiat-

ların yeni kristallik fazanın heterogen rüseymləri olan böyük hissəciklərə çevrilməsi müşahidə olunur.

Bu heterogen hissəciklər məhlulda tədricən artdıqlarından kristallaşan polimerlərin məhlullarının faza diaqramını tədqiq etdikdə tarazlıq likvidus əyrisini tapmaq müəyyən çətinliklərlə üzləşir.

§9.6. Polimer məhlullarında assosiasiyanın tədqiqi metodları

Polimer məhlullarının assosiasiyasını müşahidə etmək üçün ən əlverişli metodlardan biri polimerin molyar kütləsinin təyin edilməsinə əsaslanmışdır.

Məhlulda assosiasiya olduqda molyar kütlə üçün əslində makromolekulu yox, assosiatın molyar kütləsini xarakterizə edən çox böyük qiymətlər müşahidə olunur. Məsələn, metil-sellülozun pis həlledicilərdəki məhlullarında molyar kütləsi onun termodinamik, yaxşı həlledicilərdəki məhlulunda tapılan molyar kütləsindən 25÷30 dəfə artıq qiymət alır.

Məhlulların və gəllərin quruluşlarını tədqiq etmək üçün elektro mikroskopu geniş tətbiq olunur. Bu metodla bir sıra polimerlərin konsentrasiyasının 10^{-3} ÷ 10^{-4} % tərtibində olduğu çox duru məhlullarında kürə şəkilli ayrı-ayrı makromolekulların mövcudluğu göstərilmişdir. Bəzi hallarda, polimerlərin konsentrasiyası 0,1÷1% olan məhlullarda düzlənmiş zəncirlərdən assosiatların əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur. Qeyd etmək lazımdır ki, elektron mikroskopu metodu polimerin konsentrasiyası 3%-dən böyük olan məhlulları tədqiq etməyə imkan vermir. Daha böyük konsentrasiyalı məhlullarda əmələ gəlmiş assosiatları elektron mikroskopu ayırd edə bilmir.

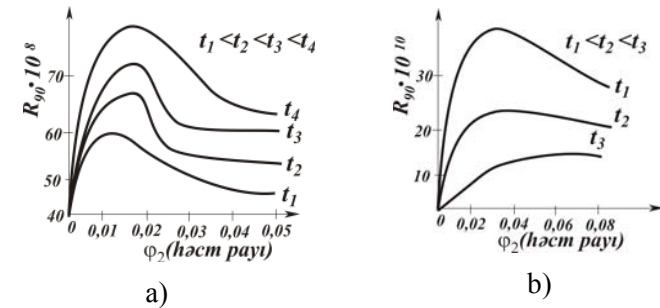
Polimer məhlullarının quruluşunu öyrənmək üçün tətbiq olunan metodlardan biri işığın həmin məhlullardan Reley səpilməsidir. Qeyd edək ki, kiçik molekullu birləşmələrdə

səpilmə dalğasının intensivliyinin, polarizasiya halının və spektral tərkibinin tədqiqi elektrolit və qeyri-elektrolit məhlullarda flüktuasiyanın ölçüləri, onların anizotropiyası, quruluşların relaksasiya müddətləri və s. kimi quruluş parametrləri haqqında qiymətli məlumatlar almağa imkan verir.

Polimerlərin duru məhlullarını tədqiq etmək üçün Reley səpilməsi metodunu ilk dəfə Debay tətbiq etmişdir. Bu polimerlərin molyar kütlələrini və makromolekulun ölçülərini təyin edilməsi metodlarının inkişafının başlanğıcı oldu. Debay nəzəriyyəsi kiçik molekullu mayələrin binar məhlullarında və eyni zamanda polimer məhlullarında molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin orta təsir radiuslarını qiymətləndirməyə imkan verdi.

Praktik olaraq bütün polimer məhlullarında və bir çox maye-maye sistemlərində Reley izafi səpilməsinin konsentrasiya-

yadan asılılığı şəkil 9.1-də göstərilən tipik ekstremal əyrilərlə ifadə olunur.



Şəkil 9.1.

Şəkildə polistirolun yaxşı həlledicidəki (a) və pis həlledicidəki (b) məhlullarında izafi səpilmənin polimerin həcm payından $R_{90} = f(\varphi_2)$ asılılığı göstərilmişdir.

İzafi səpilmənin konsentrasiyadan asılılığının ekstremal

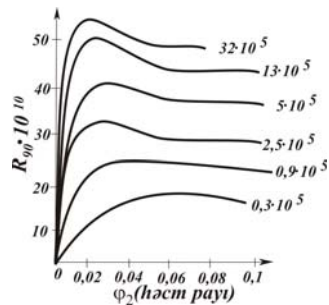
xarakteri konsentrasiyanın müəyyən oblastında çox böyük konsentrasiya flüktuasiyalarının yaranması ilə əlaqədardır. Konsentrasiyanın belə flüktuasiyalarının ölçüləri polimerin molyar kütləsindən, temperaturdan və həlledicinin termodinamik keyfiyyətindən asılıdır.

Həlledicinin termodinamik keyfiyyəti pis olduqca konsentrasiyasının flüktuasiyasının ölçüləri daha böyük olur. Ona görə otaq temperaturunda polistirolun pis həlledicidə tsikloheksandakı məhlulunda izafi səpilmənin intensivliyi onun yaxşı həlledicidə olan benzoldakı məhlulunda izafi səpilmənin intensivliyindən iki tərtib böyükdür (şəkil 9.1, a və 9.2, b).

Əgər məhlulu soyutduqda həlledicinin termodinamik keyfiyyəti pisləşirsə R_{90} temperatur azaldıqca artır (PS-tsikloheksan).

Bu zaman konsentrasiyanın flüktuasiyasının ölçüsünün artması nəticəsində sistem fazalara ayrılır və fazalara ayrılmanın yuxarı böhran temperaturu FAYBT müşahidə olunur. Əksinə, sistemi qızdıdıqda həlledicinin termodinamika keyfiyyəti pisləşirsə, onda temperaturu artırıdıqda flüktuasiyanın ölçüləri artır və nəticədə sistem fazalara ayrılır və fazalara ayrılmanın aşağı böhran temperaturu FAABT müşahidə olunur.

Polimerin molyar kütləsi artdıqda əyriyədəki maksimum konsentrasiyanın kiçik qiymətləri istiqamətinə sürüşür və izafi səpilmənin intensivliyi artır. Şəkildə polistirolun müxtəlif fraksiyalarının benzoldakı məhlullarında izafi səpilmənin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir. Polimerin molyar kütləsi artdıqda izafi səpilmənin intensivliyinin artması



Şəkil 9.2.

məhlulda quruluşun yaranmasının daha kiçik konsentrasiyalarda baş verdiyini göstərir.

Bir sıra hallarda polimer məhlullarının quruluşunu öyrənmək üçün rentgen şüalarının

kiçik bucaqlar altında səpilməsi metodundan istifadə olunur.

Rentgenoqrafik metodla maye metallarda və onların erintilərində, hidrogen rabitəsi əmələ gətirən mayelərdə və maye parafinlərdə yaxın nizamlı düzülüş müşahidə olunmuşdur.

Səpilən rentgen şüalarının intensivliyinin səpilmə bucağından asılılığından makromolekulların ətalət radiusu tapılmışdır.

Polimerlərin qatı məhlulları rentgen quruluş metodu ilə çox az öyrənilmişdir.

Maye məhlullarının, xüsusən də polimer məhlullarının özlülüyü onların quruluşlarının dəyişməsinə çox həssas olduğundan viskozimetrik metod geniş tətbiq olunur.

Məhlulların xarakteristik $[\eta]$ özlülüyünü onların quruluşları və assosiasiya dərəcəsi ilə əlaqələndirmək cəhdləri çox olmuşdur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, $[\eta]$ makromolekulunun assosiatdakı həndəsi düzülüşündən asılı olduğu üçün $[\eta]$ ilə assosiasiya arasında birqiyəmətli əlaqə yaratmaq çətindir. Makromolekulların assosiasiya etmələrinin xarakterindən asılı olaraq assosiasiya zamanı xarakteristik özlülük azala da bilər, arta da bilər və sabit də qala bilər.

Lakin qatı polimer məhlullarının ən böyük Nyuton özlülüyü məhlulun quruluşunun dəyişməsinə çox həssasdır. Temperaturun artması və həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin yaxşılaşması polimerin quruluşunu dağıdır və sistemin özlülüyünün azalması ilə nəticələnir. Temperatur kiçik, həlledicinin keyfiyyəti isə pis olduqca məhlulun quruluşu möhkəmlənir və özlülük artır. Özlü axmanın aktivləşmə parametrləri məhlulun quruluşunun dəyişməsinə çox həssasdırlar.

Polimer məhlulu fazalara ayrıldıqda, yəni bir fazalı homogen məhlulda yeni faza əmələ gəldikdə özlülüyün dəyişməsi xarakterikdir. Bu dəyişmə temperaturun və ya konsentrasiyanın dəyişməsi nəticəsində sistem binodala yaxınlaşdıqda baş verir. Bu zaman özlülüyün kəskin artması məhlulda quruluş əmələ

gəlmənin baş verməsi ilə, azalması isə sistemin iki fazaya ayrılması prosesi ilə əlaqədardır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer məhlullarının quruluşlarını tədqiq etmək üçün çoxlu sayda metodlar mövcuddur və onlara misal kimi qoşa şüasınma, nüvə maqnit rezonansı, İQ-spektroskopiya, dielektrik spektroskopiyası və s metodları göstərmək olar.

Yuxarıda deyilənlər göstərir ki, istənilən maye sistemlər, o cümlədən, polimer məhlulları müəyyən quruluşa malikdirlər. Polimer məhlullarının quruluşu dedikdə həlledici və polimer molekullarının bir-birinə nəzərən düzülüşü və makromolekulun konformasiyası nəzərdə tutulur. Duru məhlullarda izolə edilmiş makromolekullar qıvrılmış və spiral konformasiyasında olurlar və makromolekulun yaxın ətrafında nizamlanmış həlledicidə bu və ya digər dərəcəyə ilişmiş olurlar.

Polimerin böyük konsentrasiyalarında makromolekullar yaxınlaşaraq bir-birinə toxunurlar. Əvvəllər elə hesab edilirdi ki, bu molekullar bir-birinə ilişir və onların zəncirləri bir-birinə dolanmır. Qeyd edək ki, bir çox nəzəriyyələrdə "işlənələr" anlayışı çox işlədirildi.

Lakin bir çox təcrübi araşdırmalar nəticəsində məlum olmuşdur ki, qatı polimer məhlullarında geniş sahəni əhatə edən assosiasiatlar əmələ gəlir və bu assosiatlar makromolekulların həndəsi işlənələri nəticəsində yox, asanlıqla yerini dəyişən və bununla da məhlulun axmasını təmin edən molekullar arası kontaktlar hesabına yaranırlar.

Polimerlərin çox duru məhlullarında belə assosiatların mövcudluğu təcrübədə sübut olunduğundan, hesab etmək olar ki, flüktuasiya toru makromolekullardan yox, əvvəlcədən yaranmış assosiatlardan formalaşır.

Flüktuasiya torunun sıxlığı həlledicinin termodinamik keyfiyyətindən asılıdır. Pis həlledicilər mühitində polimer-polimer kontaktlarının yaranması ehtimalı yaxşı həlledicilər mühitində olduğundan qat-qat böyükdür. Ona görə də pis

həlledici mühitində flüktuasiya torunun sıxlığı böyük olur. Bu isə işığın səpilməsinin və özlülüyün artmasına gətirib çıxarır.

Fəza torunun məhlulda gəldən fərqli olaraq flüktuasiya xarakteri və istilik hərəkəti nəticəsində kəsilməz dəyişməsi onun elektron mikroskopu vasitəsilə tədqiq olunmasına imkan vermir.

Beləliklə, duru polimer məhlulunun konsentrasiyasını artırıqda izolə edilmiş makromolekullar əvvəlcə assosiatlar, sonra isə özlülüyün kəskin artması və işığın səpilməsinin azalması ilə müşayiət olunan flüktuasiya toru əmələ gətirir. Konsentrasiyanın sonrakı artması nəticəsində polimer-polimer kontaktlarının sayı artır, tor daha sıx və nizamlı olur. Sərbəst suyun miqdarı azalır və nəhayət bütün həlledici polimer quruluşuna bağlı olur.

Həlledicini polimerə əlavə etdikdə quruluş əmələgəlmə prosesinin əksinə olan proseslər də baş verir. Həlledicinin kiçik miqdarlarında quruluşlararası və quruluşdaxili şişmə baş verir və eyni zamanda həm polimerin, həm də həlledicinin quruluşu dağılır, elementləri arasında solvat layları olan fəza flüktuasiya toru əmələ gəlir. Həlledicinin miqdarı artdıqca polimerin quruluşu tam dağılır, yeni solvat layları əmələ gəlir. Lakin sistemin istənilən durulaşdırma dərəcəsində polimerin bir funksional qrupu bir neçə həlledici molekulunu özünə birləşdirir.

Bu proseslərdə polimerin konformasiyasının çox faktorlardan asılı olan dəyişməsi haqqında bir mənalı fikir söyləmək çətindir.

§9.7. Həllolmanın termodinamik parametrlərinin polimerin quruluşundan asılılığı

Həllolmanın termodinamik parametrləri polimer zəncirinin quruluşundan, mütəhərriqliyindən, qablaşma sıxlığından, molyar kütləsindən və onun fiziki və faza halından asılıdır.

Mütəhərrik zəncirli polimerlərin polyarlığı adətən kiçik olur və onlar polyar olmayan və ya polyarlığı az olan həlledicilərdə həll olurlar. Bu zaman həllolma entalpiyası həm müsbət, həm də mənfi qiymətlər alaraq ədədi qiymətcə kiçik olur. Bu, o deməkdir ki, mütəhərrik zəncirli polimerlərin həll olmasında həllolma entropiyası mühüm rol oynayır. Lakin polimerdə- mütəhərrik zəncirlərin olması nəticəsində onların manqalarının həlledici molekulları ilə yerdəyişmə imkanı yaranır ki, bu da öz növbəsində kombinator entropiyanın müsbət qiymətlərinin artaraq ideal həllolma entropiyasının qiymətlərindən çox böyük olmasına gətirib çıxırlar. Bu zaman parsial həllolma entropiyaları polimerin konsentrasiyasından (φ_2) asılı olaraq artır və $\varphi_2=1$ qiymətində sonsuzluğa yaxınlaşır.

Mütəhərrik zəncirli polimerin polyarlığı bu polimerin polyarlığına yaxın olan həlledicilərdə əsasən entropiya faktorundan asılıdır.

Polimer zəncirinin sərtliyi artdıqca həll olmanın kombinator entropiyası azalır və ideal həllolma entropiyasına bərabər ola bilər. Ona görə də sərt zəncirli polimerlər yalnız $\Delta H < 0$ olan halda, yəni ekzotermik proseslərdə həll ola bilərlər. Lakin, polimerin həlledici ilə qarşılıqlı təsiri çox böyük olan hallarda həlledici molekullarının makromolekul ətrafında nizamlı yönəlməsi baş verə bilər və bu isə kombinator olmayan entropiyanın və bəzi hallarda isə ümumi həllolma entropiyasının mənfi qiymətlər alması ilə nəticələnir. Əgər bu dəyişmə mütləq qiymətcə həllolma entalpiyasından böyük olarsa ($|T\Delta S| > |\Delta H|$) həllolmanın sərbəst enerjisi artar ($\Delta G > 0$) və həllolma prosesi dayanar. Bu səbəbdən sərt zəncirli polimerlərin şişməsi məhdud olur.

Polimerlər öz kiçik molekullu analoqlarında həll olduqda onların qablaşma sıxlığının termodinamik parametrlərinə

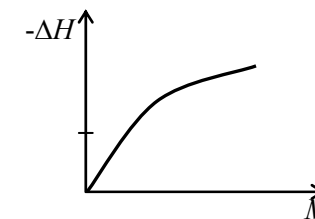
təsiri özünü daha çox büruzə verir.

İlk baxışdan ziddiyyətli görünən bu təsir, belə sistemlərdə həll olmanın əsasən atermik getməsinə baxmayaraq ($\Delta U=0$), məhlulun həmişə müşahidə olunan sıxılması, yəni həcmnin azalması nəticəsində istiliyin ayrılması ilə ($\Delta H < 0$) əlaqədardır.

Seyrək qablaşmış makromolekulların həllolma prosesində bu növ sıxılma daha böyük qiymətlər alır və bu da həllolma entalpiyasının modulca daha böyük mənfi qiymətlər almasına gətirir. Əksinə, sıx qablaşmış makromolekullardan ibarət polimer öz kiçikmolekullu analoqunda həll olduqda müsbət şişmə istiliyi müşahidə olunur.

Beləliklə, görürük ki, polimerlərin öz kiçikmolekullu analoqlarına həll olması prosesini tədqiq etməklə makromolekulların qablaşma sıxlığı haqqında qiymətli məlumatlar almaq olar. Qablaşmanın sıxlığının cüzi dəyişməsi polimerin quruluşuna çox həssas olan parametrlərin – həllolma və şişmə istiliklərinin qiymətlərinə təsir edir.

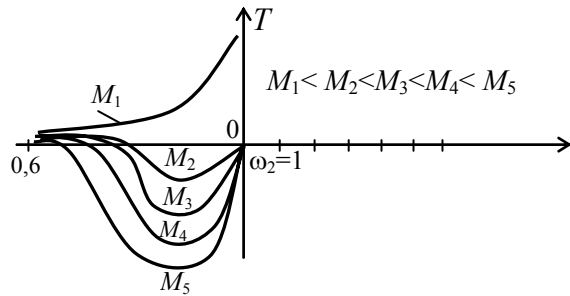
Brensted prinsipinə görə karbohidrogenlər bir-birilərinə həll olduqda həllolmanın müsbət istilik effekti qarışan molekulların ölçüləri arasındakı fərq artdıqca daha böyük olmalıdır. Lakin bir çox hallarda polimerlərin həllolma prosesində gözlənilən böyük endotermik effektlər müşahidə olunmur. Bunu onunla izah etmək olar ki, Brensted prinsipi molyar kütlənin elə müəyyən qiymətinə qədər doğrudur ki, onun bu qiymətindən sonra həcmnin həllolma entalpiyasının mənfi qiymətlərinə gətirən dəyişməsi əsas rol oynamağa başlayır. Yüksəkmolekullu aromatik birləşmələrin həll olması ekzotermik baş verir və ΔH -in mənfi qiymətlərinin modulu polimerin molyar kütləsi böyüdükcə artır (şəkil 9.3).



Şəkil 9.3.

Bu proseslərdə eyni zamanda həll olma entropiyasının mənfi qiymətlərinin də modulu molyar kütlə böyüdükcə artır (şəkil 9.4).

Lakin $T\Delta S^M$ kəmiyyəti ΔH^M kəmiyyətinə nisbətən daha sürətlə artdığından sərbəst enerjinin ΔG^M dəyişməsi molyar kütlə artdıqca modulca daha mənfi olur və beləliklə, termodinamikaya görə molyar kütlə artdıqca polimerin həllolma qabiliyyəti azalır.



Şəkil 9.4.

§9.8. Həllolmanın termodinamikası və polimerlərin faza halı

Kristallik polimerlərin həllolması mayələrin həll olmasından onunla fərqlənir ki, həllolma zamanı komponentlərdən biri (polimer) faza keçidinə, yəni əriməyə məruz qalır. Polimerin kristallik qəfəsinin dağılmasına həmişə ərimə istiliyinə bərabər istilik sərf olunur və maddə ifratsoyumuş maye halına keçir. Ona görə də kristallik maddənin parsial həllolma istiliyi $\overline{\Delta H_2}$ ərimə istiliyi ΔH_2^{sp} ilə ifratsoyumuş mayenin həllolma istiliklərinin ΔH_2^M - cəminə bərabər olur.

$$\overline{\Delta H_2} = \Delta H_2^{sp} + \Delta H_2^M \quad (9.12)$$

Buna uyğun olaraq, 1 mol məhlula görə hesablanmış orta həllolma entalpiyası

$$\Delta h_{\text{машл}} = x_2 \cdot \Delta H_2^{sp} + \Delta H^M \quad (9.13)$$

olar (9.12) və (9.13) düsturlarında birinci hədlər həmişə müsbətdirlər, lakin ikinci hədlər müxtəlif işarələrə malik ola bilər. Bu iki ΔH_2^{sp} və ΔH^M qiymətlərinin nisbətindən asılı olaraq kristallik maddələr, o cümlədən kristallik polimerlər istiliyin həm udulması, həm də ayrılması ilə həll ola bilərlər.

Kristallik polimerlər həll olduqda entropiyanın dəyişməsi ərimə entropiyası ilə ifrat soyumuş mayenin həllolma entropiyasının cəminə bərabər olur. Ərimə entropiyası həmişə müsbət olur. Çünki ərintidə molekulların düzülmə üsullarının sayı kristallik qəfəsdə molekulların düzülüş üsullarının sayından həmişə böyük olur. Bu isə ΔG^M kəmiyyətinin mənfi qiymətlərini modulca artırır və kristallik polimerləri qızdırdıqda onların özbaşına həll olmasına kömək edir.

Kristallik polimerin və onun amorf modifikasiyasının eyni mayədə həllolma istiliklərini təyin etsək, hər ikisi üçün ΔH^M - həddi eyni olacaq və onların parsial həllolma istiliklərinin fərqi görə ərimə və kristallaşma istiliklərini tapmaq olar.

Əgər bizi kristallik polimerin müxtəlif mayələrlə istilik qarşılıqlı təsirləri, yəni ΔH^M kəmiyyəti maraqlandırırsa, onda parsial həllolma istiliyinin təcrübədən tapılmış qiymətindən polimerin ərimə istiliyinin başqa üsulla tapılmış qiymətini çıxmaq lazımdır.

Bəzi polimerlərin kristallaşması polimer zəncirinin manqalarının yürüklüklərini artıraraq makromolekulların nizamlı düzülməsinə kinetik olaraq asanlaşdıran həlledicilərdə baş verir. Bundan əlavə həlledici ilə polimerin quruluşlarındakı oxşarlıq kristallaşmaya kömək edir. Belə hallarda polimerin

şişməsi ayrılan kristallaşma istiliyi hesabına istilik ayrılması ilə ($\Delta H < 0$) müşayiət olunur və sistemin entropiyası azalır ($\Delta S < 0$).

Məhlulda polimerin kristallaşması həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyinin azaldığı hallarda (məsələn, temperaturu azaldıqda) da müşahidə olunur.

Ona görə sistemin kristallik fazalara ayrılma zamanı fazalara ayrılmaqdan əvvəlki temperatur oblastında kristallik özəklərin yaranması nəticəsində polimerin həllolması prosesi istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur.

Beləliklə, ekzotermik həllolma polimer-həlledici kontaktlarının əmələ gəlməsi ilə yanaşı polimer-polimer kontaktlarının da yaranmasına səbəb olur.

Kristallik polimerlərdə analogi olaraq amorf polimerlərin həllolma istiliyini də iki həddin cəmi kimi göstərmək olar.

$$\Delta h_2 = x_2 \Delta H'_2 + \Delta H^M \quad (9.14)$$

burada $\Delta H'_2$ - qablaşması tarazlıqda olmayan polimerlə tarazlıqda olan şüşəvari polimerin həllolma istiliklərinin fərqinə, başqa sözlə, polimerin öz monomerində həllolma istiliyinə bərabərdir. Qeyd edək ki, bu istiliyin ayrılması polimerin tarazlıqda olmayan qablaşması ilə əlaqədardır. (9.14) ifadəsindəki ikinci hədd (ΔH^M) tarazlıqda olan polimerin verilmiş həlledicidə həllolma istiliyidir. Ona görə də şüşəvari polimerin hər hansı həlledicidə həllolma istiliyini tapmaq üçün təcrübədən tapılan həllolma istiliyindən bu polimerin öz monomerində həllolma istiliyini çıxmaq lazımdır.

Fəza toruna malik olan polimerlər müxtəlif kiçikmolekullu mayelərin iştirakı ilə sintez olunduqlarından bu mayelərin torlu polimerlərə termodinamik hərisliyini bilmək lazımdır.

Xətti polimerlərin şişmə prosesindən fərqli olaraq torlu polimerlərin şişməsi zəncirin torunun düyünləri arasındakı hissələrinin düzlənməsində özünü büruzə verən yüksək elastik deformasiya ilə müşayiət olunur. Bu isə öz növbəsində manqaların ixtiyari düzülməsi ehtimalını, yəni entropiyanı

azaldır ($\Delta S < 0$). Yüksək elastikliyin klassik nəzəriyyəsinə görə $\Delta H = 0$ olduğundan yüksək elastik deformasiyanın sərbəst enerjisi ($\Delta G_{el.} = \Delta H_{el.} - T \Delta S_{el.}$) müsbət olur. Bu zaman torlu polimerlərin şişməsi prosesində sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$-\Delta G_{\text{цмумын}} = -\Delta G_{\text{мннн}} + \Delta G_{el} \quad (9.15)$$

kimi olur və özü də $\Delta G_{el.}$ -in müsbət qiymətləri $\Delta G_{\text{цмумын}}$ -nin mənfi qiymətini modulca azaldır.

Fəza toruna malik olan polimerlər prinsipə həll olmadıqlarından onların osmotik təzyiqlərini və ikinci virial əmsallarını təcrübədən tapmaq mümkün deyil. Ona görə də həlledicilərin torlu polimerlərə termodinamik hərisliyini tapmaq üçün adətən şişmə təzyiqini və şişmiş gəlin üzərindəki buxarın təzyiqini ölçürlər.

Şişmə təzyiqinin təcrübədə tapılması çox mürəkkəb bir prosesdir. Bir çox tədqiqatçılar bu təzyiqi

$$P_{\text{мннн}} = -\frac{1}{\bar{V}_1} RT \ln \frac{P_1}{P_1^0} \quad (9.16)$$

düsturu ilə hesablayırlar. Burada \bar{V}_1 - kiçikmolekullu mayenin parsial həcmi, P_1 - mayenin şişmiş polimerin üzərindəki buxarın təzyiqi, P_1^0 - həmin temperaturda mayenin doymuş buxarının təzyiqidir.

Şişmə təzyiqinin tapılmış (hesablanmış) qiymətini $\Delta \mu_1 = -P_{\text{мннн}} \bar{V}_1$ düsturunda yazıb, sonra $\Delta \mu_2$ -ni və sərbəst enerjinin dəyişməsini hesablamaq olar.

§9.9. Polimer zəncirinin mütəhərriqliyinin qiymətləndirilməsi

Polimer məhlulları üzərində doymuş buxarın təzyiqinin təmiz həlledicinin həmin temperaturda doymuş buxarının təzyi-

qinə nisbətən azalmasının qiymətini bilməklə polimer zəncirinin termodinamik seqmentinin ölçüsünü tapmaq olar.

Bundan ötrü buxarın nisbi təzyiqini polimerin M_2^* molekulyar kütləsi ilə əlaqədar olan zahiri görünən mol payına (x_1^*) bərabər götürmək lazımdır.

$$\frac{P_1}{P_1^0} = x_1^* = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2^*}} \quad (9.17)$$

Burada P_1 – polimer məhlulunun üzərindəki buxarın təzyiqi, P_1^0 – təmiz həlledicinin üzərindəki buxarın təzyiqi, m_1 və m_2 – sistemdə (məhlulda) uyğun olaraq həlledicinin və polimerin kütlələri, M_1 – həlledicinin molekulyar kütləsi, M_2^* - polimerin zahiri molekulyar kütləsidir. Polimerin zahiri molekulyar kütləsi onun verilmiş həlledicidə ideal məhlul əmələ gətirdiyi haldakı molekulyar kütləsinə ekvivalentdir. M_2^* -un qiyməti məhlulun konsentrasiyasından asılıdır.

Bu kəmiyyətin konsentrasiyadan asılılıq qrafikini təmiz polimerə ekstrapolyasiya etsək polimerin termodinamik seqmentinin molekulyar kütləsini almış olarıq. Polimerin termodinamik seqmentinin molekulyar kütləsinin bu cür hesablanmış qiyməti bir çox polimerlər üçün başqa metodlarla tapılmış qiymətləri ilə yaxşı uyğun gəlir.

Bütün yuxarıda qeyd olunanlardan belə nəticə çıxarmaq olur ki, polimer məhlulunun temperaturu və ya konsentrasiyası dəyişdikdə həllolmanın bütün parametrləri kəsilməz olaraq dəyişir və bu da öz növbəsində özünü molekullararası qarşılıqlı təsirlərin və məhlulun quruluşunun dəyişməsində büruzə verir.

X Fəsil

Geləmələgəlmə prosesləri, maddələrin gel halı

Polimer məhlullarında geləmələgəlmə problemi çox böyük nəzəri və praktik əhəmiyyət kəsb edir. Gelin geniş istifadə və tətbiq olunduğu yüngül, yeyinti, əczaçılıq kimi sənaye sahələrində əvvəlcədən müəyyən edilmiş fiziki-kimyəvi xassələrə malik gellərin alınması çox vacibdir. Bəzi hallarda isə gelin əmələ gəlməsi arzu edilməzdir. Polimer gelləri eyni zamanda həm bərk cisimlərin (elastiklik, möhkəmlik və s.), həm də bir sıra mayələrin (dalğaların yayılması və s.) xassələrini özündə əks etdirən unikal bir fəza quruluşuna malik olduqları üçün böyük nəzəri əhəmiyyətə malikdirlər. Gellərin tədqiqinə aid külli miqdarda elmi işlərin olmasına baxmayaraq bir sıra problemlər, o cümlədən, geləmələgəlmənin mexanizmi, əlaqələrin təbiəti, gelin tarazlıq halı və s. kimi məsələlər hələ də özünün tam həllini tapmamışdır.

§10.1. Geləmələgəlmənin əsas şərtləri

Geləmələgəlmə dedikdə polimerlərin və həlledicinin təbiətindən və konsentrasiyasından, temperaturdan asılı olaraq özlülüyün zamana görə tədricən artması və bu artmanın sistemi bərk, axmayan bircinsli kütləyə çevirən, eyni zamanda elastiklik xassələrinin kəsilməz artması ilə müşayiət olunan proses nəzərdə tutulur.

Maraqlıdır ki, geli maddənin xüsusi faza halı kimi qiymətləndirmək onun əmələgəlmə prosesini başa düşməkdən daha çətinidir. Ümumi halda gelə bərk cisim kimi mexaniki xassələrə malik, həcmdə bərabər paylanmış iki komponentdən – polimerdən və həlledicidən ibarət dispers sistem kimi baxmaq olar. Polimer gellərini iki yolla – polimer məhlullarını soyut-

maq və polimeri həlledicidə şişirtmək yolu ilə almaq olar. Qeyd edək ki, ikinci halda polimer həlledicidə həll olmalıdır. Geləmələgəlmə prosesində zəruri şərt polimerin verilmiş həlledicidə məhdud həll olmasıdır. Bu zəruri şərtin – polimerin və ya onun bəzi funksional qruplarının həlledicidə qismən həll olması şərtinin ödənilməsinə temperaturun dəyişməsi ilə verilmiş temperaturda həlledicinin təbiətini dəyişməklə, polimerin konsentrasiyasını dəyişməklə və məhlula spesifik əlavələr – üçüncü komponentlər daxil etməklə nail olmaq olar. Beləliklə, geləmələgəlmənin birinci mərhələsi polimerin bəzi funksional qruplarının həlledicidə həll olmasında məhdudluğun (qismən həll olunmanın) yaranmasıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarında müxtəlif səbəblərdən həllolma məhdudlaşan və ya dayanan (doyan) kimi məhlulun sürətlə iki fazaya ayrılması baş verir. Polimer məhlullarının spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, müxtəlif səbəblərdən həllolma (bütövlükdə polimerin və ya onun funksional qruplarının) dayanarsa və ya məhdudlaşarsa, sistemin iki fazaya ayrılması baş vermir. Bəzi tədqiqatçılar polimer məhlullarının bu xassəsini müəyyən əlaqələrlə bir-biri ilə birləşmiş polimer molekullarının həcmi kiçik oblastlarında məhluldan ayrılması ilə izah edirlər. Bu çür başa çatmamış fazalara ayrılma prosesi polimer molekullarında müxtəlif kimyəvi təbiətli, başlıca olaraq polyar və qeyri-polyar qrupların olduğu halda baş verir. Bu qrupların parsial həllolmalarının müxtəlifliyi nəticəsində və onların kəmiyyət nisbətlərinin müəyyən qiymətində makromolekulun bir hissəsi həll olunmuş halda olur, digər hissəsi isə məhluldan ayrılmağa (çökməyə) cəhd göstərir. Gel əmələgətirən polimerlərin, demək olar ki, hamısında müxtəlif kimyəvi təbiətli funksional qrupların olması yuxarıda deyilənlərə sübutdur. Geləmələgəlmə prosesində molekullararası qarşılıqlı rabitələrin məhz polimerin pis həll olan qrupları arasında yaranması haqqında təsəvvürlər artıq hamı tərəfindən qəbul olunur. Geləmələgəlmə prosesinin həm temperaturu artırıqda, həm də azaltdıqda baş verməsi

polimerlərin həll olma dərəcəsinin bu prosesə əsaslı təsir göstərməsinə sübut ola bilər. Doğrudan da, əgər temperatur artıqca həllolma azalrsa geləmələgəlmə temperaturu artırdıqda, temperatur azaldıqda isə həllolma azalrsa, geləmələgəlmə temperaturu azaldıqda mühahidə olunur.

Lakin həllolmanın azalması geləmələgəlmə üçün kifayət deyil. Geləmələgəlmə üçün polimerin məhluldakı konsentrasiyası müəyyən böhran konsentrasiyasından böyük olmalıdır ($C > C_b$). Bu onunla əlaqədardır ki, geləmələgəlmə həllolma azalanda molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin sayları nisbətindən asılıdır. Məlumdur ki, kiçik konsentrasiyalarda (duru məhlullar) daxili – molekulyar qarşılıqlı təsirlər konsentrasiyadan asılı deyil, molekullararası qarşılıqlı təsirlər isə konsentrasiya artıqca kəskin artır. Beləliklə, geləmələgəlmədə böhran konsentrasiyası həllolma məhdudlaşdıqda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin molekul daxili qarşılıq təsirlərə üstün gəlməsinin başlanğıcına uyğun gəlir.

Geləmələgəlmə prosesi eyni zamanda məhlula əlavələr (üçüncü komponent) qatdıqda da baş verir. Belə hallarda geləmələgəlmə polimer molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri yaranması ilə yanaşı həm də əlavə olunmuş komponentin molekulları ilə polimerin müxtəlif funksional qrupları arasında meydana çıxan qarşılıqlı təsirlər nəticəsində baş verir. Polimerlərin polidispersliyinin (eyni kimyəvi tərkibli, lakin müxtəlif molekul çəkili molekullardan təşkil olunmuş polimer) gel əmələgəlmə prosesinə təsirinə bu prosesin zəruri şərti olan həllolmanın qismən azalması ilə izah etmək olar. Doğrudan da, geləmələgəlmədə müxtəlif həllolma qabiliyyətinə malik fraksiyalar iştirak edirlər və yaxşı həll olan molekullar bu prosesi çətinləşdirir, pis həll olan fraksiyalar isə geləmələgəlmə prosesini sürətləndirirlər.

Nəhayət, geləmələgəlmə prosesinə təsir edən güclü amillərdən biri makromolekulun özünün quruluşudur. Məlumdur ki, geləmələgəlmə zamanı makromolekulun nizamla düzülmiş molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq II tərtib quruluş

əmələ gətirirlər. Əgər polimer zənciri boyunca bu nizamlanma çox olarsa, onda molekullararası nizam da böyük olar (kristallaşmağa meyl) və bu da həmin strukturun çöküntü verməsinə gətirər və gel əmələ gəlməz. Lakin zəncir boyu nizamlanma olarsa, molekullararası nizam azalar çöküntü olmaz və sistemdə gel əmələ gəlir. Lakin gəlin struktur vahidi olan II tərtib strukturların əmələ gəlməsi üçün həm zəncir boyu, həm də molekullararası müəyyən nizamın olması vacibdir.

Makromolekulun geləmələgətirmə qabiliyyətinə təsiri eyni zamanda onun mütəhərrikiyi (elastikliyi) ilə də sıx bağlıdır, çünki məhz makromolekulun mütəhərrikiyi (elastikliyi) və həlledici ilə qarşılıqlı təsiri onun konformasiyasını müəyyənləşdirir. Elastik və qeyri-elastik makromolekullar eyni həlledicidə müxtəlif konformasiyalara malikdirlər və aydındır ki, elastik olmayan molekulların məhlulunda geləmələgəlmənin böhran konsentrasiyası da kiçik olar $C_b^{q/ elast} < C_b^{elast}$.

§10.2. Məhlul – gel faza keçidi

Polimer məhlullarının müxtəlif amillərin (polimerlərin konsentrasiyası, temperatur və s.) təsiri ilə gel halına keçməsi mexanizminin tədqiqinə dair çoxlu sayda təcrübi və nəzəri işlər aparılmışdır. Bu işlərdə geləmələgəlmə prosesinə temperaturun, polimerin konsentrasiyasının həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin, molekul çəkisinin, əlavə olunmuş üçüncü komponentin təsiri geniş təhlil edilmişdir. Geləmələgəlmə prosesinin mexanizmi polisaxaridlərin klassik nümayəndələrinin (aqar, aqaroza və s.) su məhlullarında Ris tərəfindən öyrənilmiş və bu prosesin modeli verilmişdir. Müxtəlif gel əmələ gətirən sistemlərdə məhlul - gel faza keçidinin çoxlu sayda alimlər tərəfindən tədqiqi göstərmişdir ki, II növ (temperatur və konsentrasiyanın dəyişməsi ilə əmələgələn) gəllər üçün bu keçidlərin mexanizmi bütün sistemlər üçün ümumi xarakter daşıyır. Bu modelə görə yüksək temperaturlarda makromole-

kullar arasında məsafə böyük olduğundan onların arasında qarşılıqlı təsir yoxdur (çox kiçikdir) və bu halda makromolekullar statistik yumaqlar şəklində olurlar. Temperaturu (və ya konsentrasiyanı) dəyişdikdə molekullar bir-birinə yaxınlaşırlar və qarşılıqlı təsirdə olurlar və konsentrasiyanın (temperaturun) müəyyən qiymətində yumaq-spiral faza keçidi baş verir (şəkil 10.1).



Şəkil 10.1.

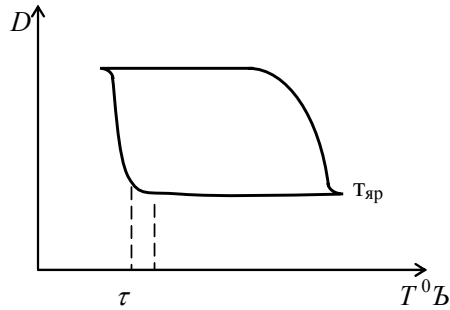
Daha sonra bu spirallar birləşərək bispirallar əmələ gətirərək gel I halına keçirlər. Nəhayət bu bispirallarda birləşərək fəza toru – gel II əmələ gətirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu modelin düzgünlüyü külli miqdarda müxtəlif metodlarla (NMR, ultrasəs, polyarimetriya, İQ – spektroskopiya və s.) metodlarla sübut olunmuşdur.

§10.3. Histerezis

İkinci növ məhlul-gel faza keçidləri üçün çox vacib xarakterik cəhətlərdən biri histerezis hadisəsidir. Histerezis hadisəsi özünü gel əmələgəlmə temperaturu (T_{gel}) ilə gəlin əriyib məhlula çevrilməsi temperaturu ($T_{ər}$) arasındakı fərqdə ən çox biruzə verir. Bu fərq gəlin qeyri-tarazlıq halında olması və gələməgəlmə prosesində ayrılmanın başa çatmaması ilə bağlıdır. Başqa sözlə, gələməgəlmə prosesi relaksasiya xarakteri daşıyır-gəllər uzun müddət saxlanıldıqda ərimə temperaturu $T_{ər}$ artır, T_{gel} dəyişməz qalır, yəni bu zaman $\Delta T = T_{ər} - T_{gel}$ artır. Temperaturlar fərqlərinin gəlin saxlanma müddətindən asılı olaraq artması və ümumiyyətlə ΔT -nin artması dağıdılması (əriməsi) üçün çox istilik hərəkəti (en-

erjisi) lazım olan mükəmməl (möhkəm) quruluşun formalaşması ilə bağlıdır. Belə böyük histerezisin (aqaroza geli üçün $\Delta T = 40K$ qədər olur) səbəbi bir sıra alimlərin fikrincə, gələməgəlmə və onun ərimə mexanizmlərinin kəskin fərqlənməsi ilə bağlıdır. Gələməgəlmə prosesi bir sıra mərhələlərdən keçdiyi halda (yumaq, yumaq-spiral, bispiral və fəza toru) gəllərin əriməsi eyni vaxtda bir neçə zəif rabitənin qırılıb, sonrakı zəncir elementlərində olan nizamlı düzülüşün sürətlə pozulması ilə xarakterizə olunan kooperativ keçidə daha yaxın olur. Rabitələrin qırılma enerjisi həmişə onların yaranma enerjisindən böyük olur. Bu, belə başa düşülməlidir ki, gələməgəlmə enerjisi təcrübədə yuxarıda qeyd olunan mərhələlərin birinə uyğun gəldiyi halda, ərimə enerjisi artıq tam formalaşmış gələ uyğun olur. Gəlin ərimə temperaturu onun əmələgəlmə temperaturundan və müddətindən asılıdır, çünki müxtəlif temperaturda və zaman müddətində formalaşan gələ əmələ gələn rabitələrin növü və möhkəmliyi müxtəlif olur. Ris, hadisənin histerezis olması üçün hər hansı fiziki kəmiyyətin temperaturu azaldıqdakı gətirdiyi yolla, temperaturu artırdıqdakı gətirdiyi yolun üst-üstə düşməməsini (proses həddən artıq yavaş sürətlə gətirdiyi halda belə) və bütün nöqtələrin stabil və təkrar olunmasının vacibliyini əsas sayır. Bu, histerezisi ifratdoymadan və metastabillikdən fərqləndirmək üçündür.

Histerezis hadisəsini daha dərin başa düşmək məqsədilə $T_{ər}$, T_{gel} və histerezis ilgəyinin sahəsinin müxtəlif xarici təsirlərdən asılılığını, qismən formalaşmış gəllər üçün öyrənmək lazımdır. Bu xarakterli işlər uyğun elmi ədəbiyyatda hədsiz çoxdur. Polisaxaridlərin ideal nümayəndəsi olan aqarozanın sulu məhlulunda əmələ gətirdiyi gəllərin histerezis halına baxaq. Şəkil 10.2-də 2%-li aqaroza-su məhlulunun optik sıxlığının gel əmələgəlmə və ərimə prosesində temperatur asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi, temperaturun $90-45^{\circ}C$ intervalında optik sıxlıq və ya (bulanıqlıq) dəyişmişdir. Temperatur T_{gel} qiymətinə yaxın olduqda (özlülüyün ölçülməsindən tapılan qiymətinə, D -nin qiyməti artmağa başlayır, sonra isə onun artma sürəti azalır və sistem tam gel halına keçdikdə D - sabit qalır.



Şəkil 10.2.

Geli $t=50^{\circ}\text{C}$ -yə qədər qızdırdıqda D -nin qiymətində heç bir dəyişiklik olmur. Temperaturun $t>50^{\circ}\text{C}$ qiymətlərində gel dağılmağa başlayır və temperaturun çox yüksək $t=85\sim 90^{\circ}\text{C}$ qiymətlərində D öz əvvəlki qiymətini alır. Əgər qələmələgəlmə əyrisində T_{gel} temperaturuna çatmamış, ərimə əyrisində isə $T_{ərimə}$ nöqtəsinə çatmamış temperaturun dəyişmə istiqamətini dəyişsək əyrilərin hər iki hissəsi təkrar olunurlar. Qeyd etmək maraqlıdır ki, qismən formalaşmış qellərin əriməyə başlaması, gəlin formalaşması dərəcəsiindən asılıdır. Gel nə qədər az formalaşmış olarsa, onun əriməyə başlaması və əriməsi daha kiçik temperaturlarda baş verir və histerezis ilgəyi D -nin kiçik qiymətləri istiqamətinə sürüşür. Gel daha çox formalaşdıqca əmələ gələn strukturların kütləsi və ölçülərinin böyük olması hesabına optik sıxlığın artmasını nəzərə alsaq, deyilənləri başa düşmək olar. Böyük hissəciklərin əriməsi üçün daha çox istilik enerjisi tələb olunur və ərimə daha böyük temperaturda başlayır.

Qismən ərimiş (dağılmış) geli soyutduqda histerezis analoji hadisə baş verir. Strukturun dağılma dərəcəsi böyük olduqca daha kiçik temperaturlarda gel strukturu bərpa olmağa başlayır və ərimə əyrisi D -nin kiçik qiymətləri istiqamətində sürüşür. Qismən dağılmış və formalaşmış bütün götürülmüş hallar üçün qələmələgəlməyə başlama nöqtələrini gəlin əriməyə başlayan nöqtələri ilə birləşdirsək (ekstrapolyasiya etsək) şəkildəki qırıq xətti almış olarıq. Histerezis ilgəyinin müxtəlif metodlarla (NMP, özlülük və s.) tədqiqi yuxarıda olanlara uyğun nəticələrə

gətirib çıxarır. Qeyd edək ki, histerezis ilgəyinin sahəsi formalaşmış qəlin möhkəmliyini xarakterizə edir.

§10.4. Qələmələgəlmənin sərbəst enerjisi

Qələmələgəlmə sistemin sərbəst enerjisinin azalması ilə $\Delta\Theta = \Delta U - T\Delta C < 0$ öz-özünə gedən prosesdir. Qələmələgəlmə prosesində məhlulda olan makromolekullar arasında rabitələr, bunun nəticəsində isə nisbətən nizamlanmış ikinci tərtib strukturlar yaranır. Ona görə, qələmələgəlmə prosesində sistemin həm entalpiyası, həm də entropiyası azalır. Qələmələgəlmə prosesində entropiyanın azalması mümkün olan konformasiyaların sayını (ΔG) azaldan molekullararası rabitələrin əmələgəlməsi ilə bağlıdır.

Məhlul-gel faza keçidində istilik effekti bir sıra amillərdən, o cümlədən polimerin təmizliyindən və polidispersliyindən asılıdır. Bu istilik effektlərinin tapılmasının bir çətinliyi də qələmələgəlmə prosesində təbiətinə və möhkəmliyinə görə müxtəlif rabitələrin əmələ gəlməsidir. Bundan əlavə, qələmələgəlmə prosesinin müəyyən zaman müddətində getməsi hesabına istiliyin ayrılmasının tədricən baş verdiyini də nəzərə almaq lazımdır. Eldric və Ferri jelatin gəlləri üçün gel əmələgəlmə istiliyini (ΔH) hesablamışlar. Onlar gəlin ərimə temperaturu (T_{gel}) ilə polimerin sistemdəki konsentrasiyasını (C) əlaqələndirən tənlik almışlar

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{RT_{ərimə}} + const \quad (10.1)$$

Burada ΔH - 2 mol birləşmə nöqtəsi ilə 1 mol eninə rabitələrin arasında gedən reaksiyanın istiliyi kimi götürülmüşdür.

Gəlin dəqiq ərimə temperaturu haqqında yalnız durulaşdırılmış məhlullar üçün danışmaq olar. Bunun səbəbi bu cür məhlullarda gəlin struktur torunu əmələ gətirən eninə rabitələrin

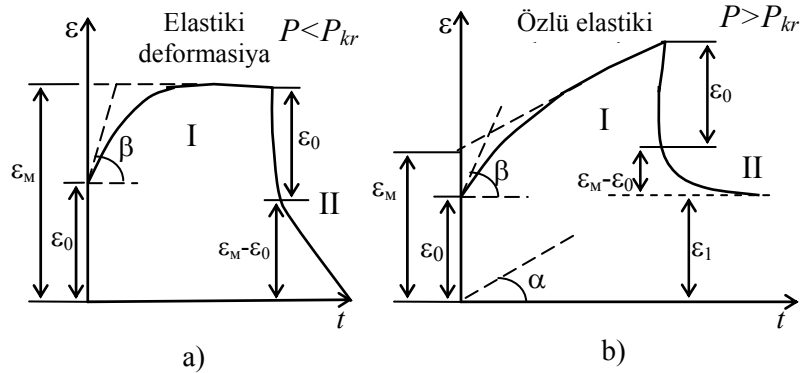
dağılmasının ani baş verməsidir. Qatı məhlullarda isə gəlin əriməsi müəyyən temperatur intervalında baş verir. Bu zaman həm gələmələgəlmə istiliyi, həm də ərimə temperaturu rabitələrin təbiəti ilə bərabər gel əmələgəlmə şəraitindən asılı olur. Gel uzun müddət saxlandıqda gel torunun dağıdılması istiliyi və ərimə temperaturu artır. Gəllər üçün, deyildi kimi gel əmələgəlmə və ərimə temperaturlarının üst-üstə düşməsi xarakterikdir. Bunun səbəbi gel qocaldıqda bir tərəfdən sistemdə gəlin quruluşunu dəyişdirən və hədsiz yavaş gedən gərginliklərin relaksasiyası prosesi, digər tərəfdən isə bununla əlaqədar olaraq molekullararası rabitələrin möhkəmliyinin artmasıdır. Bir sıra termodinamik münasibətlərin gəlin əriməsi prosesinə tətbiq olunması və gel əmələgəlmə istiliyinin mövcudluğu məhlul-gel keçidinə faza keçidi kimi baxmağa imkan verir, bəzi təcrübələrin nəticələri də bu cür mülahizə yürütməyə əsas verir. Misal olaraq, gəllərin məxsusi həcmliyinin temperaturdan asılılığında ərimə temperaturu ilə üst-üstə düşən dönmə nöqtəsinin olduğunu göstərmək olar. Lakin faza keçidinin mövcudluğu məsələsinin həlli hələ də tam müəyyən deyil. Gəlin ərimə prosesinin kristallik polimerin əriməsi ilə müqayisə etmək olmaz, çünki kristallik polimerlərin əriməsi zamanı faza keçidi sistemin nizamının kəskin dəyişməsi ilə müşayiət olunur və ərimə temperaturu və ərimə istiliyi tam müəyyən termodinamik kəmiyyətlərdir. Deməli, gəlin əriməsinə çox böyük əminliklə I növ faza keçidi kimi baxmaq olmaz. Digər tərəfdən gel torunun dağılması sistemin entalpiyasını və nizamlılıq dərəcəsinə müəyyən qədər dəyişir. Elə buna görə də gel-məhlul faza keçidinin faza keçidi olub-olmamasını təsdiq etmək üçün əlavə tədqiqatlara ehtiyac vardır.

§10.5. Polimer gəllərinin elastiklik xassələri

Qeyd edildiyi kimi, məhlul-gel faza keçidi özlülüyün

kəskin artması ilə bərabər sistemdə elastiklik xassələrin əmələgəlməsi ilə də xarakterizə olunur. Təsir edən gərginliyin $P < P_\delta$ qiymətlərində gel özünü bərk cisim kimi (yalnız elastiklik xassələri göstərir), $P > P_\delta$ qiymətlərində isə həm özlüelastik, həm də özlü-maye kimi aparır. Deməli, tətbiq olunmuş xarici sahənin təsiri ilə gel həm elastik, həm də özlü deformasiyaya uğrayır. Elastik deformasiya ani elastik və yüksəkəlastik deformasiyadan ibarətdir. Hər iki deformasiya tam qayıdan (dönən) deformasiyadır. Lakin ani elastiki deformasiya xarici qüvvənin təsiri kəsildikdən sonra ani olaraq aradan qalxır yüksəkəlastiki deformasiya halında isə gel tarazlıq vəziyyətinə müəyyən zaman müddətində qayıdır. Birinci halda molekul zəncirinin hissələrində atomlararası məsafə və valent bucaqları dəyişir, molekulların strukturu və onların bir-birinə nəzərən yerdəyişməsi baş vermir. İkinci halda isə molekullar bir-birindən aralanırlar və onların konformasiyaları dəyişir. Nəhayət, gel üçüncü növ deformasiyaya, yəni plastik (dönməyən) deformasiyaya da uğrayır ki, bu molekulların bir-birindən öz ölçülərindən böyük məsafələrə uzaqlaşdığı halda baş verir. Bu deformasiya həm də özlü deformasiya adlanır. Beləliklə, gəlin tam deformasiyası üç deformasiyanın – elastiki, yüksək elastiki və özlü deformasiyaların ($\epsilon_0, \epsilon_m - \epsilon_0$ və ϵ_1) cəminə bərabər olur. Adi mayelərdən fərqli olaraq deformasiyaya uğramış polimer gəllərində tarazlığın bərpası böyük intervalda relaksasiya müddətləri ilə xarakterizə olunur. Başqa sözlə, gəllərdə fəza strukturunun deformasiyası və bərpası müəyyən zaman müddətində baş verir. Ona görə də gəllərin mexaniki xassələri deformasiya müddətindən və deformasiyanın kinetikasından asılıdır. Şəkil 10.3-də 5%-lı aqaroza gəlinin ($P = 17,6 \cdot 10^2 Pa$ gərginliyin təsiri altında) deformasiyasının kinetikasi göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, qeyd olunanlara uyğun olaraq deformasiya üç növ deformasiya – ani elastik deformasiya, yüksəkəlastiki deforma-



Şəkil 10.3.

siya və özlü-elastik deformasiya şəklində öz əksini tapmışdır.

Rebinder, çox həssas cihazlar vasitəsilə yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının və gəllərinin bütün özlü-elastiklik xassələrini təyin etməyə imkan verən metod işləyib hazırlamışdır. Bu metod gələcək sabit gərginlik tətbiq olunduqda və götürüldükdə deformasiyanın, uyğun olaraq inkişafının və relaksasiyasının kinetikasının çıxarılmasına əsaslanır (şəkil 10.3). Özlü-elastik xassələri təsvir edən ən vacib xarakteristikalar aşağıdakılardır:

1) Sürüşmə gərginliyinin qiymətinin onun təsiri ilə yaranan və çox kiçik zaman müddətində ($t < 1$ san) inkişaf edən deformasiyaya, yəni sadə və ya elastik deformasiyanın (ϵ_d) qiymətinə nisbətində bərabər olan şərti ani) elastiklik modulu (G_1) (şəkil 10.3,a)

$$G_1 = \frac{P}{\epsilon_0} \quad (10.2)$$

Bu deformasiyanın yaranma müddəti öyrənilən proseslərinin relaksasiya müddətindən az olur. Bu elastiklik modulu praktik olaraq atom məsafələrinin və valent bu-

caqlarının dəyişməsi nəticəsində yaranan deformasiyaya uyğun gəlir. Gərginlik aradan götürüldükdən sonra bu deformasiya molekulyar qüvvələrin təsiri altında dərhal yox olur, yəni bu deformasiya növü tam dönəndir.

2) Sistemə təsir edən sabit sürüşmə gərginliyinin (P) zamana görə maksimal inkişaf etmiş yüksəkəlastik deformasiyanın qiymətinə ($\epsilon_m - \epsilon_0$) nisbətində bərabər olan yüksək kəmiyyət elastiklik modulu G_2

$$G_2 = \frac{P}{\epsilon_m - \epsilon_0} \quad (10.3)$$

Bu kəmiyyət polimer molekullarının konformasiya dəyişmələri ilə bağlıdır. Beləliklə, polimer məhlullarında və gəllərində elastik deformasiya başlangıç şərti ani və yüksəkəlastik deformasiyalardan ibarətdir. Onların hər ikisi dönəndir, lakin gərginliyi aradan götürüldükdən sonra birinci deformasiya bir anda yox olduğu, yəni sistem öz əvvəlki vəziyyətinə qayıtdığı halda, ikinci deformasiyada sistem öz əvvəlki vəziyyətinə müəyyən gecikmə ilə qayıdır (şəkil 10.3, a). Bu onunla izah olunur ki, ani deformasiya, deyildiyi kimi atomlararası məsafələrin və valent bucaqlarının artması hesabına yaranır və molekullar bir-birinə nəzərən yerlərini dəyişmirlər, yəni bu deformasiya sistemin daxili quruluşunu dəyişmir. Yüksəkəlastik deformasiya isə polimer molekullarının konformasiyalarının dəyişməsi, makromolekulun uzanması və düzəlməsi ilə əlaqədardır.

3) Ümumi elastik deformasiyada yüksəkəlastikliyin payını xarakterizə edən elastiklik dərəcəsi (λ)

$$\lambda = \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m} = \frac{G_2}{G_1 + G_2} \quad (10.4)$$

4) Elastikliyin yuxarı həddi və ya sistemin axıcılıq həddi (P_b). Gərginliyin bu böhran qiymətindən aşağı gərginliklərdə ($P < P_b$) sistemdə yalnız elastik deformasiya inkişaf edir, yuxarı qiymətlərində isə ($P > P_b$) plastik (özlü) axında müşahidə ol-

unur. I halda ($P < P_b$) sistemdə inkişaf edən deformasiya dönəndir və gərginliyi aradan qaldırdıqdan sonra yox olur. II halda isə ($P > P_b$) $\varepsilon = f(t)_{P=\text{const}}$ funksiyası kəsilməz olaraq artır və elastik deformasiyalar başa çatdıqdan sonra sistem stasionar axma rejiminə keçir (şəkil 10.3, b).

5) ($P > P_b$) halında gərginliyin qalıq (plastik) deformasiyasının sürətinə $\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{qal}$ nisbəti olan həqiqi (əsl) özlülük

$$\eta_3 = \frac{P}{\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{qal}} = \frac{P}{tg\alpha} \quad (10.5)$$

6) Yüksəkəlastik deformasiyanın inkişaf sürəti, yəni makromolekulların ardıcıl olaraq öz formasını dəyişməsinə göstərən elastiklik özlülüğü

$$\eta_2 = \frac{P}{\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_0 - \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{qal}} = \frac{P}{tg\beta - tg\alpha} \quad (10.6)$$

Bu düsturdan görüldüyü kimi, elastiklik özlülük ümumi deformasiyanın inkişafının başlanğıc sürəti ilə qalıq deformasiyasının inkişaf sürətlərinin fərqi ilə müəyyən olunur.

Bütün yuxarıda göstərilən xarakteristikalar əyani olaraq 10.3 şəkildə təsvir edilmişdir. Gərginliyin axıcılıq həddindən (P_b) kiçik ($P < P_b$) qiymətlərindəki elastik deformasiyalar 10.3, a şəkildə, gərginliyin $P > P_b$ qiymətlərindəki elastik və plastik deformasiyalar isə 10.3, b şəkildə göstərilmişdir. Şəkildə əyrinin 1 və 2 işarələri gərginliyin təsir etdiyi və aradan qaldırıldığı hallara aiddirlər və ε_0 - hər iki halda eynidir. Gərginliyin təsir etdiyi və aradan qaldırıldığı hallarda yüksəkəlastik deformasiyaların ($\varepsilon_m - \varepsilon_0$) qiymətləri də bir-birinə bərabərdirlər. Yüksəkəlastik deformasiya artaraq özünün müəyyən maksimal qiymətinə çatdıqdan sonra 10.4, a qrafiki absis oxuna paralel olur, çünki bu halda plastik de-

formasiya (axma) yoxdur. Gərginliyi aradan götürdükdən sonra isə sistem öz başlanğıc halına qayıdır.

b) Şəkil 10.3,b-dəki əyri yüksəkəlastik və plastik deformasiyaların (bu, bəzən relaksasiya sürünməsi də adlanır) cəmini əks etdirir. Bu plastik deformasiya həmişə yüksəkəlastik deformasiyanı müşayiət edir və plastik deformasiya özünün müəyyən maksimal (ε_m) qiymətinə qədər qeyri-sabit, sonra isə sabit sürətlə artır. Gərginliyi aradan qaldırdıqda isə əyri asimptotik olaraq absis oxuna paralel düz xəttə yaxınlaşır, ε_1 isə qalıq deformasiyanın qiymətini göstərir. Əyrilərin 1 parçasının düzxətli hissəsinin bucaq əmsalı qalıq deformasiyanın artma sürətini $tg\alpha = \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{qal}$ xarakterizə edir. Ümumi deformasiya

əyrisinin başlanğıc hissəsinin bucaq əmsalı ilə həmin əyrinin düz xətti hissəsinin bucaq əmsalları arasındakı fərq isə ($tg\beta - tg\alpha$) yüksəkəlastik deformasiyanın inkişafının başlanğıc sürətini verir ki, onun bu qiymətindən istifadə edib η_2 özlülüynü tapmaq olar.

Polimer məhlullarının və gəllərinin özlü-elastik xassələrini tədqiq etmək üçün Rebinder tərəfindən təklif olunmuş bu metod yüksəkmolekullu birləşmələrdən əmələ gəlmiş bir çox sistemlərin öyrənilməsinə tətbiq olunmuş və molekullararası qarşılıqlı təsirləri dəyişdirən müxtəlif faktorların bu sistemlərin mexaniki xassələrinə hansı dərəcədə təsir etdikləri müəyyən olunmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. С.А.Гликман. Введение в физическую химию высоко-олигомеров, Изд-во Саратовского Университета, 1959
2. А.А.Тагер. Физико-химия полимеров, Госкомиздат, Москва, 1963
3. В.А.Киреев. Курс физической химии, Госкомиздат, Москва, 1955
4. Я.И.Герасимов и др. Курс физической химии, Изд-во "Химия", Москва-Ленинград, 1964
5. Физика полимеров, Сб. статей под ред. М.В.Волкенштейна, Изд-во иностранной литературы, Москва, 1960
6. В.И.Минкин, О.А.Осипов, Ю.А.Жданов. Дипольные моменты в органической химии, Химия, 1968
7. А.Н.Губкин. Физика диэлектриков, Изд-во "Высшая школа", Москва, 1971.
8. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов. Термодинамика растворов и смесей полимеров. "Наукова Думка", Киев, 1984
9. Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б.Ки, Изд-во "Мир", Москва, 1966
10. Г.И.Сканави. Физика диэлектриков. Т.1. Гостехтеор. Изд-во, Москва-Ленинград, 1949.
11. А.М.Шур. Высокмолекулярные соединения. Изд-во "Высшая школа", Москва, 1988
12. Е.Ə.Мəсимов, İ.İ.Һүсейнов, Т.М.Мүрсəлов. Maddənin quruluşu, Bakı, 1997
13. Е.Ə.Мəсимов, Т.М.Мүрсəлов. Atom fizikası, Bakı, 2002.

14. Е.Ə.Мəсимов, Т.М.Мүрсəлов. Nüvə maqnit rezonansın spetrokopiyası, Bakı, 2006.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
I Fəsil. Polimerlər	4
§1.1 Polimerlər haqqında bəzi anlayışlar	4
§1.2 Polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyi	15
§1.3 Makromolekulların ölçüləri	21
§1.4 Polimer zəncirinin termodinamik və kinetik mütəhərriqliyi	29
II Fəsil. Polimerin elastiklik və reoloji xassələri.....	35
§2.1 Elastik deformasiya	36
§2.2 Dönməyən deformasiyalar	39
§2.3 Özlü elastik deformasiya	41
§2.4 Yüksəkelastiki deformasiya	46
§2.5 Elastik deformasiyanın termodinamikası	48
§2.6 Polimer cisimlərin deformasiyasının bəzi elementləri	50
III Fəsil. Polimerlərin şüşəvarı və özlü axma halları	58
§3.1 Polimerlərin şüşəvarı hala keçməsi	58
§3.2 Şüşələşmə prosesinin mexanizmi	60
§3.3 Şüşələşmə temperaturunun təyin olunması metodları	62
§3.4 Polimerlərin axma halında reoloji xassələri	65
§3.5 Sabit gərginlikdə deformasiya	67
§3.6 Polimer sistemlərin özlülüyü	68
§3.7 Özlülüyün gərginlikdən və deformasiya sürətindən asılılığı	69
§3.8 Ən böyük Nyuton özlülüyünün temperaturdan	71

asılılığı	
IV Fəsil. Dielektriklərin polyarizəlməsi	76
§4.1 Elektron polyarizəlməsi	77
§4.2 İon sürüşməsi polyarizəlməsi	79
§4.3 Bir-birilə elastik rabitədə olan polyar molekulların polyarizəlməsi	82
§4.4 İstilik hərəkətindən asılı olan polyarizəlmə	85
§4.5 İstilik ion polyarizəlməsi	85
§4.6 İstilik oriyentasiyası polyarizəlməsi	89
§4.7 Dielektriklərin polyarizəlmənin və dielektrik nüfuzluğu	91
§4.8 Polimerlərin elektrik xassələri	97
§4.9 Polimerlərin polyarizəlməsinin relaksasiya təbiəti	101
§4.10 Polimer dielektriklərin polyarizəlməsinin relaksasiya müddəti və aktivləşmə enerjisi	104
§4.11 Dielektrik itkilərinə təsir edən amillər	107
§4.12 Dipol momentləri və dielektrik polyarizəlməsi .	109
V Fəsil. Polimerlərin istilik xassələri	113
§5.1 Bərk cisimlərin istilik tutumu	113
§5.2 Polimerlərin istilik tutumu	120
§5.3 Kristallik və amorf polimerlərin istilik tutumu ...	129
§5.4 Polimerlərin istilikkeçiriciliyi	133
§5.5 Polimerlərin istilikkeçiriciliyinin nəzəriyyəsi	138
§5.6 Polimerlərin istidən genişlənməsi	141
VI Fəsil. Məhlullar	153
Giriş	153
§6.1 Məhlulların konsentrasiyasını ifadə etmək üsulları.	154
§6.2 Qazların məhlulları	155
§6.3 Maye məhlullar	160
§6.4 Duru maye məhlullarda doymuş buxarın təzyiqi .	164
§6.5 Duru məhlulların bərkimə və qaynama	

temperaturları	168
§6.6 Osmos. Osmotik təzyiq	169
§6.7 Osmotik təzyiqin termodinamikası	173
§6.8 Məhlulların maye və buxar fazalarında komponentlərin paylanması	175
§6.9 Məhlulların hal diaqramları	179
§6.10 Ling qaydası	182
§6.11 Məhlullarda qarşılıqlı təsirlər	183
§6.12 Van-der-Vaals qüvvələri	188
§6.13 Məhlulların termodinamikası. Kimyəvi potensiallar	191
§6.14 Bəzi sinif real məhlullar	194
§6.15 Elektrolitlərin məhlulu. Zəif elektrolitlərin məhlulları	205
§6.16 Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti	210
§6.17 Güclü elektrolitlərin məhlulları	214
§6.18 Suyun dissosiasiyası. Hidrogen göstəricisi	218
§6.19 Güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsinin əsasları	220
VII Fəsil. Makromolekulların məhlulları	225
.....	
§7.1 Makromolekulların məhlullarının özlülüyü	225
§7.2 Sferik hissəciklərin suspenziyasının özlülüyü	227
§7.3 Polimerlərin duru məhlullarının reoloji xarakteristikaları	230
§7.4 Özlülüyn polimerin molekul çəkisindən asılılığı .	233
§7.5 Özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılılığı ..	239
§7.6 Polielektrolitlər	245
§7.7 Həllədicinin keyfiyyətinin və temperaturunun xarakteristik özlülüyə təsiri	250
§7.8 Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələri.....	254
§7.9 Qatı məhlulların ən böyük Nyuton özlülüynə (η_0)- təsir edən amillər	255
§7.10 Struktur özlülüynü	264
§7.11 Polimer məhlullarının elastikliyi	265

§7.12	Polimer gellərinin reoloji xassələri	266
VIII Fəsil.	Polimer həlledici sistemində qarşılıqlı təsirlər...	268
§8.1	Polimerin kiçikmolekullu mayelərdə şişməsinin təbiəti	269
§8.2	Polimerlərin həllolmasını və şişməni xarakterizə edən bəzi amillər	272
§8.3	Polimerin şişmə dərəcəsi	276
§8.4	Şişmə prosesinin kinetikasi	278
§8.5	Şişmənin təzyiqi	279
§8.6	Polimer məhlullarının osmotik təzyiqi	280
§8.7	İkinci virial əmsalı	282
§8.8	Polimer məhlullarının sərbəst həllolma enerjisi ...	284
§8.9	Polimer-həlledici sistemlərinin termodinamik dayanıqlığı	287
§8.10	Həllolmanın entalpiyası və entropiyası	289
§8.11	Polimerlər həll olduqda həcmə dəyişməsi	291
§8.12	Həllolmanın daxili enerjisi	293
§8.13	Həllolma entropiyası	296
§8.14	Polimerin həllediciyə hərisliyinin temperaturdan asılılığı	298
IX Fəsil.	Polimer məhlullarının quruluşu	301
§9.1	Durulaşma və sorbsiya istiliyinin təyini	302
§9.2	Məhlulların sıxılma əmsalı metodu	303
§9.3	Dielektrik relaksasiyası metodu	304
§9.4	Nüvə maqnit rezonansı metodu	305
§9.5	Polimer məhlullarının assosiasiyası	307
§9.6	Polimer məhlullarında assosiasiyanın tədqiqi metodları	308
§9.7	Həllolmanın termodinamik parametrlərinin polimerin quruluşundan asılılığı	314
§9.8	Həllolmanın termodinamikası və polimerlərin faza halı	316
§9.9	Polimer zəncirinin mütəhərrikiyinin	

	qiymətləndirilməsi	319
X Fəsil.	Geləmələgəlmə prosesləri, maddələrin gel halı	321
§10.1	Geləmələgəlmənin əsas şərtləri	321
§10.2	Məhlul – gel faza keçidi	324
§10.3	Histerezis	325
§10.4	Geləmələgəlmənin sərbəst enerjisi	327
§10.5	Polimer gellərinin elastiklik xassələri	329
XI Fəsil.	Polimer məhlullarının termodinamikası.....	334
§11.1	Məhlulun əsas termodinamik xarakteristikaları ...	334
§11.2	Bəzi sinif məhlullar	335
§11.3	Requlyar məhlullar	336
§11.4	Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi. Həllolma entropiyasının hesablanması	338
§11.5	Həllolmanın sərbəst enerjisi və istiliyi	343
§11.6	Polimer məhlullarında fazaların tarazlığı	349
§11.7	Duru polimer məhlullarının nəzəriyyəsi	350
§11.8	Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin bəzi aspektləri	355
§11.9	Priqojin nəzəriyyəsi	358
§11.10	Zəncirvari molekullu polimer məhlullarının termodinamikası	361
§11.11	Florinin ikinci nəzəriyyəsi	364
XII Fəsil.	Polimerlərin tədqiqi metodları	367
§12.1	Mikroskopiya və interferensiya-difraksiya metodları	368
§12.2	Polimerin molekul kütlələrinin təyini metodları ...	373
§12.3	Optik fırlanmanın dispersiyası (OFD)	389
§12.4	Spektroskopiya metodları	392
§12.5	Elektron paramaqnit rezonansı spektroskopiyası ...	401
§12.6	Reoloji tədqiqat metodları	404

Çapa imzalanmışdır: 26.01.2010. Kağız formatı 60x84 1/16,
Sifariş №1, Həcmi 26,0 ç.v. Sayı 350.
«Bakı Universiteti» nəşriyyatı, Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.