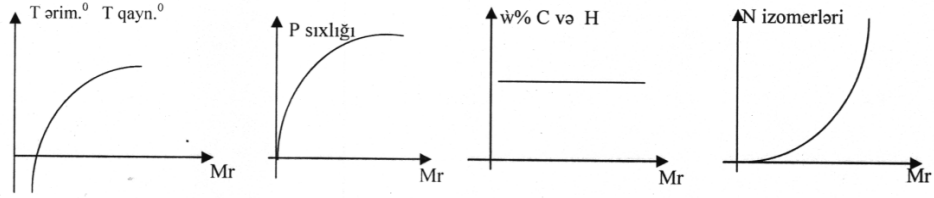


15. Tsiklik birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələri.

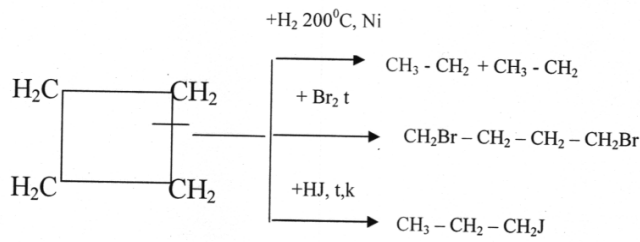
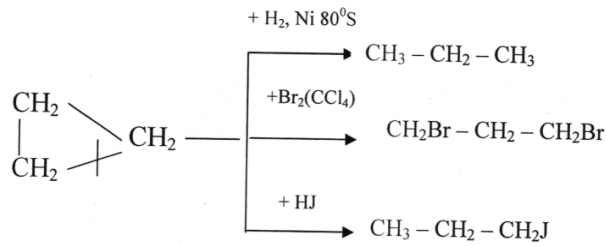
Fiziki xassələr: Tsikloalkanlarda molyar kütlə artdıqca ərimə, qaynama temperaturu sıxlığı izomerlərin sayı artır (ancaq yan zənciri olmayan ilk 4 nümay. üçün) ancaq C və H-in kütlə payı atomların sayı sabitdir.



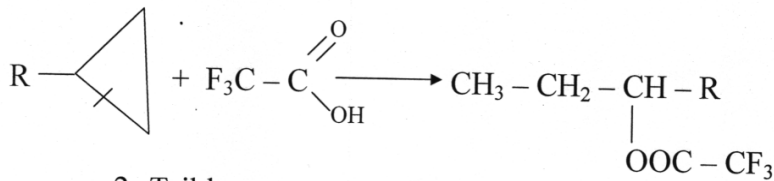
Tsiklopropan, tsiklobutan otaq temperaturunda qaz halında sonrakı nümayəndələri 5-10 maye, ali nümayəndələri bərk haldadır. Sıxlığı eyni C olan doymuş k/h-lər çoxdur.

Kimyəvi xassələri:

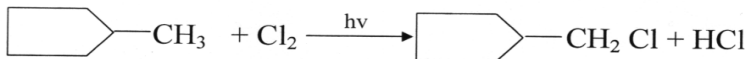
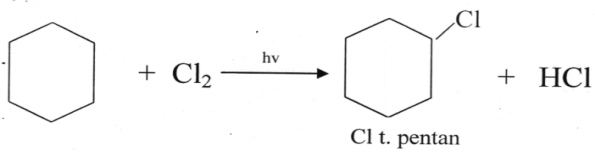
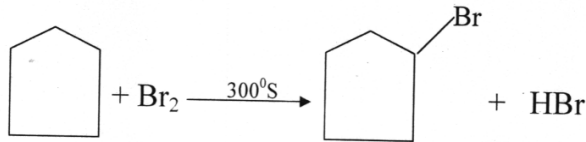
1. İlk nümayəndələrində tsiklopropanda və tsiklobutanda gərilmə daha çox olduğundan onlar birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar:



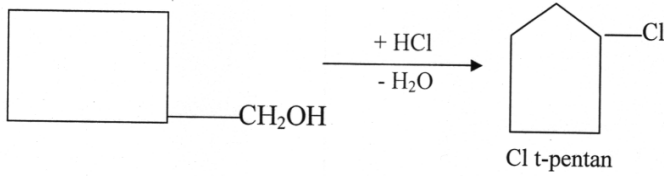
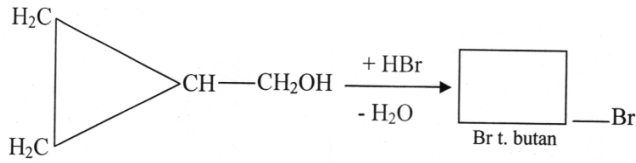
Tsiklopropan həlqəsi sirkə turşusunun flüor əvəzləyicisi törəmələri ilə qarşılıqlı təsirdən qırılaraq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir .



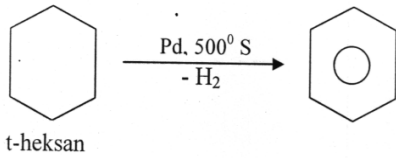
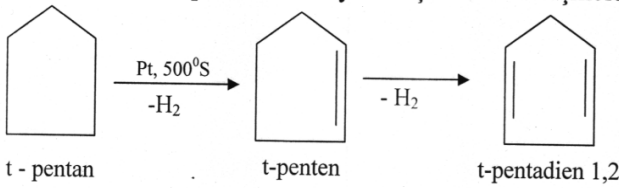
2. Tsiklopentan və tsikloheksanda əvəz olunma reaksiyaları xarakterikdir



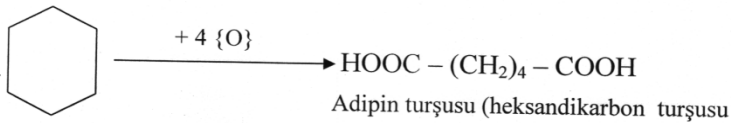
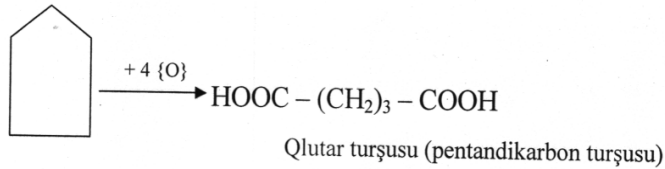
3. Tsiklin genişlənməsi reaksiyası Tsikloalkanların spirtli törəmələrinə Hhal təsir etdikdə tsikl bir zəncir böyüyür



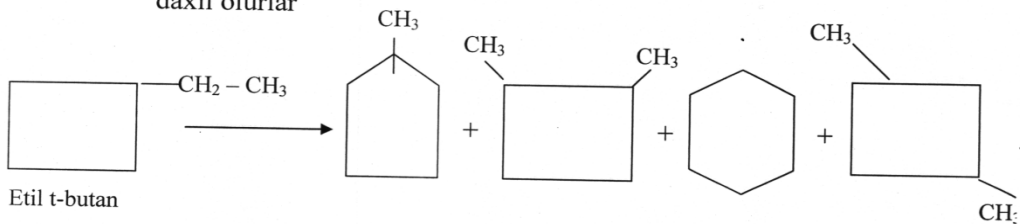
4. Dehidrogenləşmə reaksiyası – katalizator iştirakı ilə yüksək temperaturada doymamış tsiklik birləşmələrə çevrilirlər



5. Oksidləşmə reaksiyaları – güclü oksidləşdiricilərin təsirindən tsikloalkanlar müvafiq sayda C-olan ikiəsaslı turşulara çevrilirlər

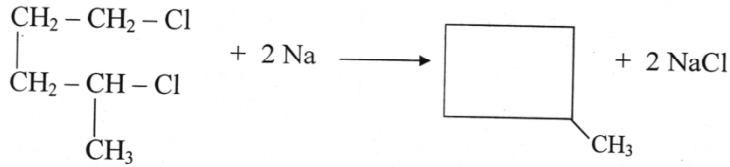
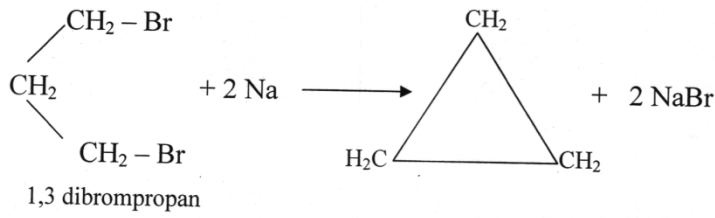


6. Tsikloalkanlar AlCl_3 katalizatorluğu ilə izomerləşmə reaksiyalarına daxil olurlar

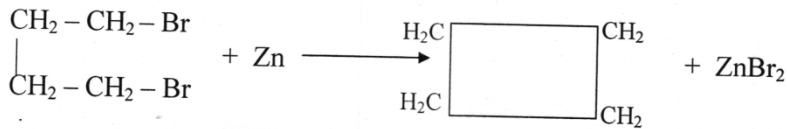


Alınma üsulları:

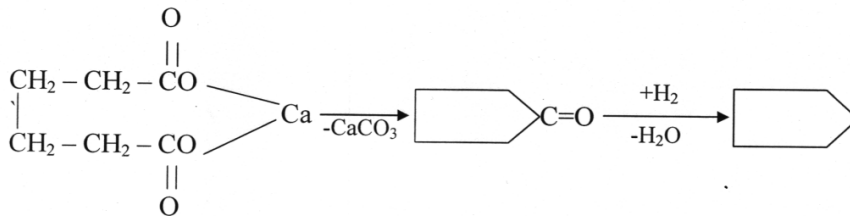
1. Vürs reaksiyası – aralı dihalogenidlərə Na ilə təsir etməklə



2. Qutsavson üsulu - dihalogenidlərə (aralı) Zn – metalı ilə təsir etməklə tsikloalkanlar alınır



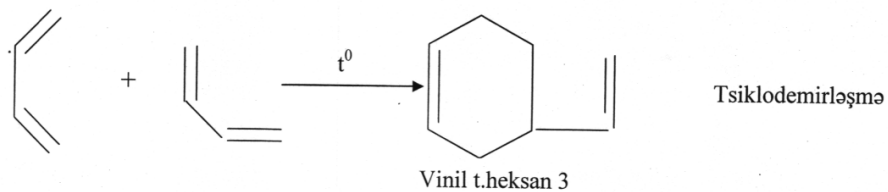
3. Adipin (ikiəsəslı t.) turşusunun Ca duzunun qızdırılıb hidrogenlə reduksiya etməklə tsikloalkanların almaq olar



4. Beş və altı üzvlü tsikloalkanlar müvafiq tsikloalkenləri və aromatik k/h-i hidrogenləşdirməklə alınır



5. Doymamış altı üzvlü tsiklləri dien sintez reaksiyası əsasında (Dils – Alder) almaq mümkündür



Tətbiqi: C_3H_6 narkotik təsirə malikdir, onun buxarları isə nəfəs alan şəxs heç bir ağrı hiss etmir. Süni liflərin alınmasında tsikloheksandan tsikloheksanoldan və tsikloheksanondan istifadə olunur.

Xlorlu törəmələri (heksaxlorotsikloheksan) insektisid kimi istifadə olunur.

Tsiklidə C – atomlarının sayı 30-dan çox olan ketotsikləri alınmış və istifadə edilir.

16.Aromatik k/h-rin təsnifatı. Aromatik k/h-rin izomerləri və adlanması

Aromatik karbohidrogenlər, təsnifatı, elektron quruluşu. izomerliyi

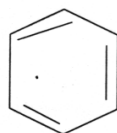
Aromatik hidrogenlər dedikdə benzol və xassəcə ona bənzər birləşmələr nəzərdə tutulur. Belə ki, aromatik karbohidrogenlər onları başqa birləşmələrdən fərqləndirən və adətən aromatik xassə adlanan bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir.

Tərkibinə daxil olan benzol nüvəsinin sayından və onların arasındakı əlaqənin xarakterindən asılı olaraq aromatik karbohidrogenlər iki qrupa bölünür:

1. Bir benzol nüvəli aromatik karbohidrogenlər.
2. Kondensləşmiş və ya kondensləşməmiş bir neçə benzol nüvəli aromatik karbohidrogenlər. Bu qrupa difenil, difenilalkanlar, naftalin, fenantren, antrasen, asenaften, flüoren və b. daxildir.

Ümumi formulası C_nH_{2n-6} $Mr=14n - 6$ ifadə olunur.

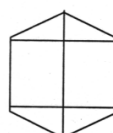
Bir benzol nüvəli aromatik karbohidrogenlər. 1865-ci ildə Kekule (Bonn Universiteti) benzola tsikloheksatrien kimi quruluş vermişdir. Sonralar benzol üçün daha bir sıra quruluşlar təklif olunmuşdur.



Kekule formulu



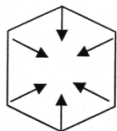
Klaus formulu



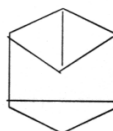
Laderburq formulu



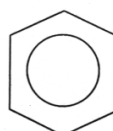
Düərn xinoid formulu



Bayerin mərkəzli formulu

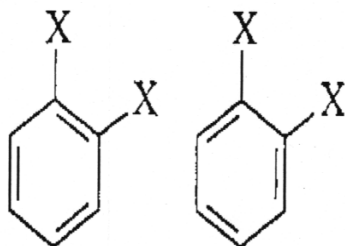


Xükkel formulu



Tile formulu

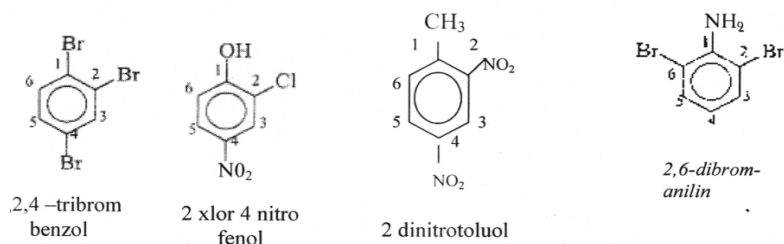
Kekule formulundan bu günə kimi istifadə olunmasına baxmayaraq o benzolun xassələrini tam əks etdirmir. Belə ki, Kekule formulu benzolun birləşmə reaksiyasına daxil olmasını izah etdiyi halda, benzol üçün birləşmə reaksiyasının deyil, əvəzlənmə reaksiyasının xarakter olması, onun termodinamik və oksidləşdiricilərə qarşı davamlığı izah olunmamış qahrdı. Digər tərəfdən Kekule formuluna görə benzolun izomerdən 1,2-diəvəzli



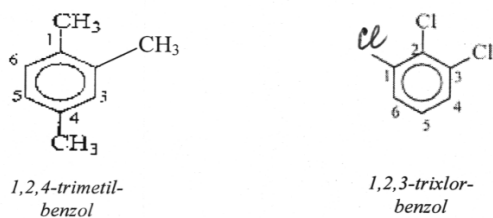
törəmələri iki ibarət olmalıdır:

: Lakin belə izomerlərin olması heç vaxt müşahidə olunmamışdır. Kekule bunu düzgün olaraq benzolda ikiqat əlaqələrin osillasiyası (yerlərini dəyişməsi) ilə izah edirdi.

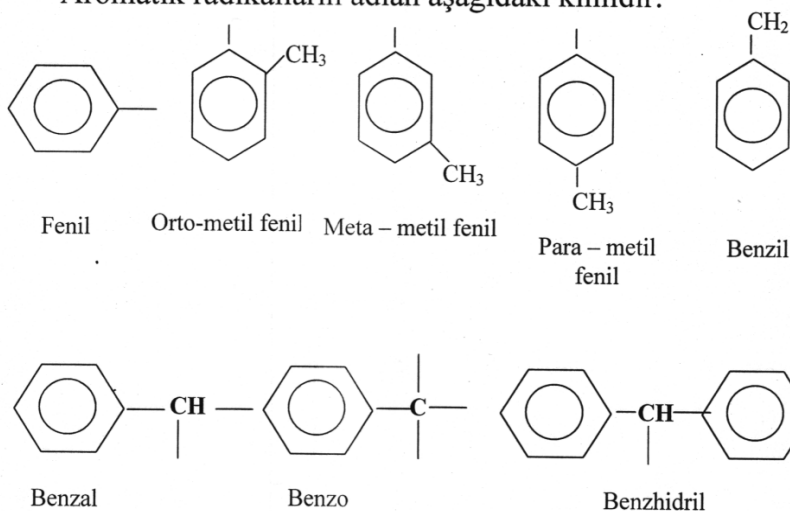
Benzol halqasında ikidən çox əvəzləyici olduqda onların molekuldakı vəziyyəti rəqəmlərlə göstərilir:



Əvəzləyicilərin üçü də eyni olduqda, nömrələnmə elə aparılır ki, rəqəmlərin cəmi ən kiçik ədəd olsun:



Aromatik radikalların adları aşağıdakı kimidir:

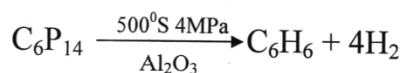


17. Aromatik k/h-rin alınması, fiziki- kimyəvi xassələri və tətbiq sahələri.

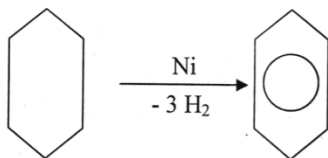
Alınma üsulları: Daş kömürün quru destilləsindən. Bu proses $1000^{\circ} - 1300^{\circ} \text{ S}$ –də koks peçlərində aparılır. Bu zaman aşağıdakı fraksiyalar alınır:

a) Koks b) daş kömür qətranı c) ammoniyaklı su d) koks qazı

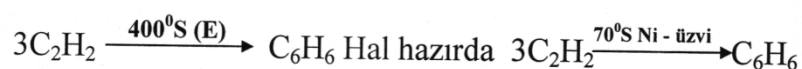
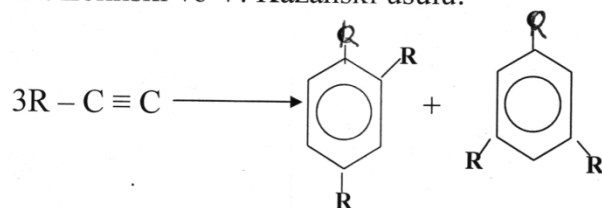
- Daş kömür qətranı fraksiyasından aromatik birləşmələr və fenol alınır \rightarrow benzol, toluol, naftalin, fenol və s. alınır.
- Neftdən alırlar (ural neftində 60% aromatik k/h-lər var). Neft məhsullarını 700° S temperaturda \rightarrow 15-18% aromatik k/h-lər alınır.
- Heksandan alınır:



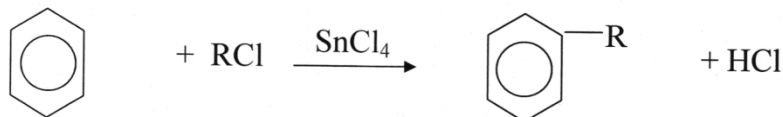
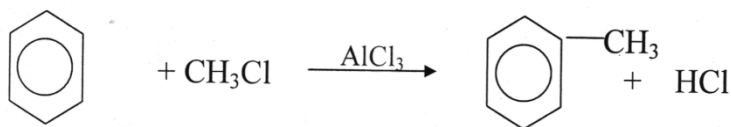
- Tsikloheksandan katalizator iştirakı ilə qızdırmaqla



- N. Zelinski və V. Kazanski üsulu:

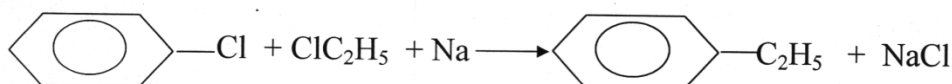


6. Benzol və onun homoloqları Fridel - Krafts üsulu ilə alkilhallojenlərə AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 benzol q/t alınır:

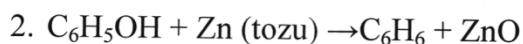
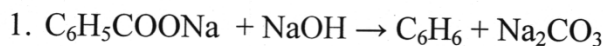


reaksiyanı həm sənayedə həm də laboratoriyada həyata keçirmək olar.

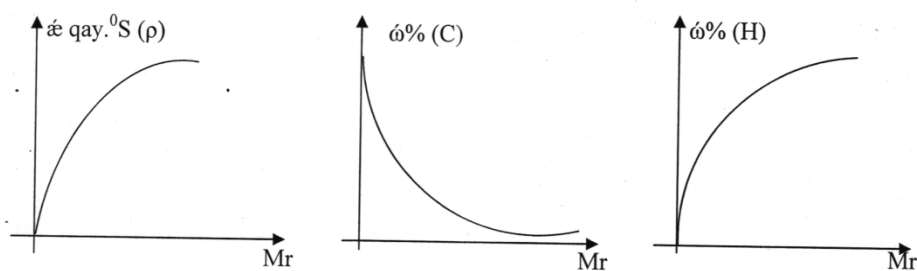
7. Benzolun hallojenli törəmələrindən Vürs-Fittiq reaksiyası vasitəsilə alkilbenzollar alınır



Laboratoriyada aşağıdakı üsullarla alınır:

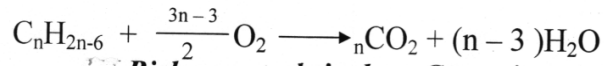
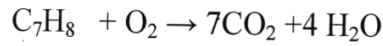
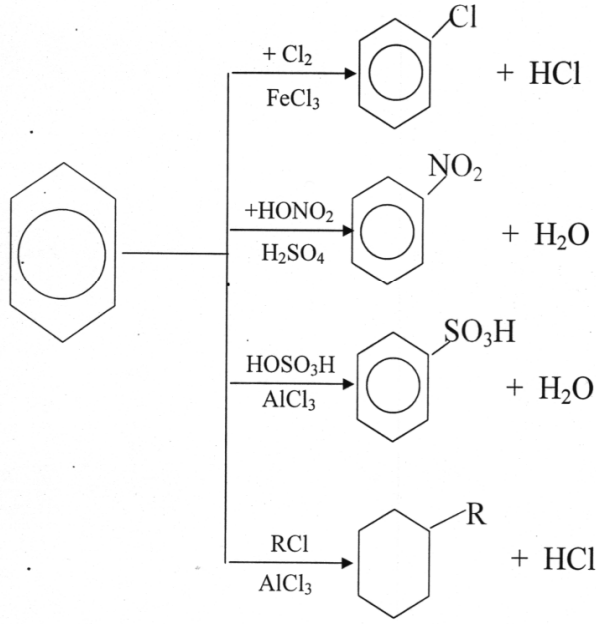


Fiziki xassələri: Arenlər suda həll olmurlar. Üzvi həlledicilərdə həll olurlar, izomerlərin sayı sıx olarsa qaynama temperaturu çox olur. Arenlər özləri yaxşı həlledicidirlər. Hisli alovlu yanrlar (C-çox olduğuna görə). Ərimə və qaynama temperaturu müvafiq C olan alkan, alken və alkinlərdən çoxdur.

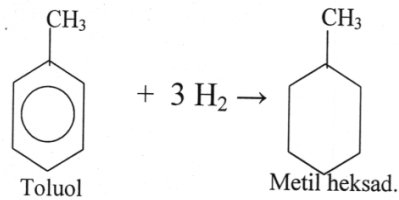
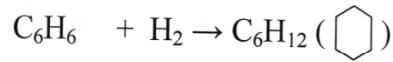
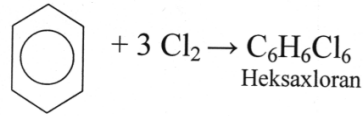


Kimyəvi xassələri: Məlumdur ki, aromatik k/h-lər üçün əvəzetmə reaksiyaları (elektrofil) daha xarakterdir:

Əvəzətmə reaksiyaları



Birləşmə reaksiyaları: Günəş işığı və ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə arenlər birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar:



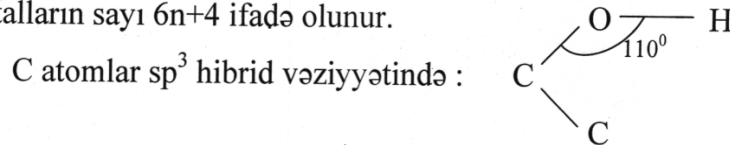
Tətbiq sahələri: Benzol və onun homoloqlarından partlayıcı maddə, dərman, boya maddələri. C_6H_6 heksaxlardan dənli bitkilərdə, toxuml. dərmanlayırlar.

18. Doymuş biratomlu spirtlərin təsnifatı, quruluşu, adlanması

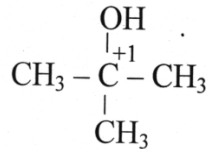
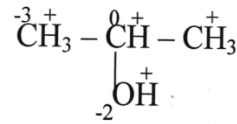
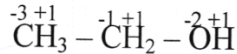
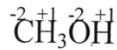
Təsnifatı: tərkibində C, H başqa O olan üzvi maddələrdə çoxdur. Spirtlər, fenollar, aldehidlər, ketonlar, karbon turşular və sair oksigenli üzvi birləşmələr sayılır. Molekulda doymuş k/h-n radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə hidroksil qrupundan ibarət olan üzvi birləşmələrə doymuş spirtlər deyilir.

Hidroksil qrupunun sayına görə (OH) doymuş spirtlər biratomlu ($C_nH_{2n+1}OH$ və ya $C_nH_{2n+2}O$), ikiatomlu ($C_nH_{2n}(OH)_2$ və ya $C_nH_{2n+2}O_2$), üçatomlu ($C_nH_2(OH)_3$ və ya $C_nH_{2n+2}O_3$) və sair olurlar.

Doymuş 1-atomlu spirtlər $C_nH_{2n+1}OH$ R-OH OH-ın vəziyyətinə görə 1-li, 2-li, 3-lü olurlar. Karbon atomlarının hibrid orbitallarının sayı $4n$, polyar rabitələrinin sayı $2n+3$, q/polyar sayı $n-1, \sigma$ - rabit. Ümumi sayı $3n+2$, atomların ümumi sayı $3n+3$, rabitələrdə iştirak edən orbitalların sayı $6n+4$ ifadə olunur.



Doymuş spirtlərdə π - rabitəsi yoxdur. C atomunun ok.d. aş-kı kimidir:



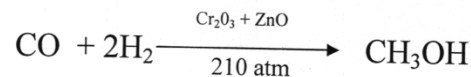
<i>Spirtlər</i>	<i>Trivial</i>	<i>Karbinol</i>	<i>Elmi</i>
CH ₃ OH	Metil spirti	Karbinol	Metanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etil spirti	Metilkarbinol	Etanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	n-Propil spirti, Birlipropil spirti	Etilkarbinol	1 -Propanol
CH ₃ CHOHCH ₃	İzopropil spirti, İkilipropil spirti	Dimetilkarbinol	2-Propanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	n-Butil spirti	Propilkarbinol	1-Butanol
CH ₃ CHOHCH ₂ CH ₃	İkilibutil spirti	Metiletilkarbinol	2-Butanol
CH ₃ -CH-CH ₂ OH CH ₃	İzobutil spirti	İzopropilkarbinol	2-Metil-1 -propanol
(CH ₃) ₃ COH	Üçlübutil spirti	Trimetilkarbinol	2-Metil-2-propanol
(CH ₃) ₃ CCH ₂ OH	Neopentil spirti	Uçlübutilkarbinol	2,2-Dimetil-1-propanol

19. Doymuş biratomlu spirtlərin alınma üsulları, kimyəvi və fiziki xassələri

Fiziki xassələri: tərkibində 10-a qədər karbon atomu olan spirtlər maye, 11 və daha çox karbon atomlu spirtlər isə bərk halında birləşmələrdir. Spirtlərin molekul kütləsi artdıqca onların suda həll olması azalır, iyliyi isə pisləşir. Bərk spirtlər iysiz olmaqla bərabər suda

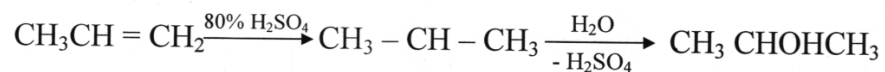
demək olar ki, həll olmur. Spirtlərdə molekullararası hidrogen rabitəsi əmələ gəldiyindən onlar uyğun molekul kütləli karbohidrogenlərdən, hətta halogenli törəmələrdən yuxarı temperaturda qaynayır. Hidroksil qrupu alkil radikalları çox əhatə olunarsa (çox ekranlaşarsa), hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi çətinləşir və spirtin qaynama temperaturu aşağı düşür. Odur ki, birli spirt izomer ikili spirtdən, ikili spirt isə izomer üçlü spirtdən yuxarı temperaturda qaynayır.

Alınma üsulları: spirtlər sənayedə müxtəlif üsullarla alınır. Metil spirti digər spirtlərdən fərqli üsulla: karbon 2-oksidi və hidrogen əsasında alınır. Proses metal oksidləri iştirakında 350-400° S temperaturda yüksək təzyiq altında aparılır:

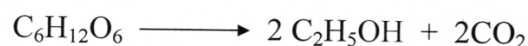


Etil, izopropil, ikilibutil və üçlübutil spirtləri uyğun alkenlərin hidratlaşmasından alınır. Hidratlaşma sulfat turşusunun alkenə birləşməsi və alman alkil sulfatın hidrolizi əsasında və ya suyun alkenə birbaşa

birləşməsi ilə aparıla bilər. Alkenin quruluşundan asılı olaraq mərhələli hidratlaşma üçün müxtəlif qatılıqlı sulfat turşusundan istifadə olunur:



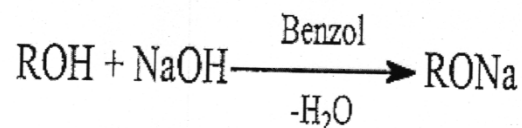
Etil spirti hazırda karbohidratların fermentli hidrolizinə əsaslanan qədimi üsulla da alınır:



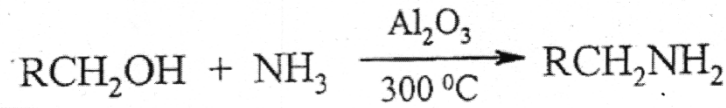
Kimyəvi xassələri: təsir edən reagentin, katalizatorun təbiətindən və spirtin quruluşundan asılı olaraq spirtlərlə reaksiya müxtəlif istiqamətdə: oksigen-hidrogen rabitəsinin qırılması ilə spirtlərin dissosiasiyası və hidrogenin əvəzlənməsi (1), karbon-oksigen rabitəsinin qırılması ilə hidroksil qrupun nukleofil əvəzlənməsi (2),

karbon atomu ilə əlaqəli C-H və O-H rabitələrinin eyni zamanda qırılması ilə spirtlərin oksidləşməsi (3), nəhayət C-O və qonşu karbon atomu ilə əlaqəli C-H rabitələrin qırılması ilə spirtlərin dehidratlaşması (4) üzrə gedə bilər.

Suyun və spirtlərin turşuluğu yaxın olduğundan spirtlərin qələvilərlə birbaşa reaksiyasından alkoqolyatları almaq olmaz. Lakin reaksiya zamanı əmələ gələn suyu benzolla azeotrop qarışıq kimi ayırmaqla alkoqolyatları asanlıqla almaq mümkündür:



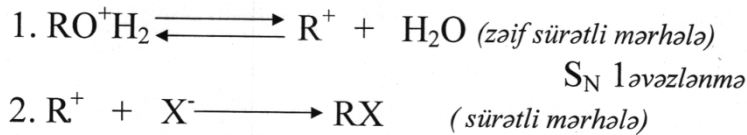
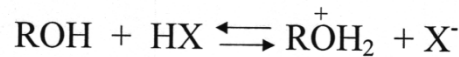
Katalizator kimi Al_2O_3 -dən istifadə edildikdə proses yüksək temperaturda ($300\text{ }^\circ\text{S}$) aparılır:



Spirtlərin hidrogen halogenidlə reaksiyası alkilhalogenidlərin alınmasında laboratoriya üsulu kimi tətbiq oluna bilər. Lakin əvvəldə qeyd edildiyi kimi, bu üsul karbohidrogenlərin ancaq xlorlu və bromlu törəmələrinin alınması üçün tətbiq edilə bilər.

Spirtlərin quruluşundan və reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq hidroksil qrupun halogenlə əvəzlənməsi $\text{S}_{\text{N}}1$ və ya $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmi üzrə gedir.

Ehtimal olunur ki, metil spirti və əksər birli spirtlər istisna olmaqla bütün digər spirtlərlə əvəzlənmə $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmi ilə iki mərhələdə gedir:

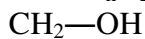


Karbkationun sabitliyinin artması ilə reaksiyanın sürətlənməsi və proses zamanı qruplaşmanın müşahidə olunması əvəzlənmənin $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmi üzrə getməsinə təsdiq edir.

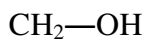
20. İkiatomlu spirtlər, təsnifatı, adlanması və alınma üsulları

İkiatomlu spirtlər. İkiatomlu doymuş spirtlərin ümumi formulu:

$\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ ($n \geq 2$). İkiatomlu spirtlərin ən sadə nümayəndəsi etilenqlikoldur:



|

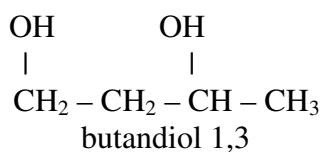
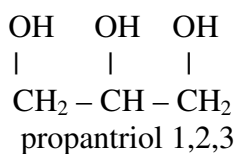


etandiol-1,2 (etilenqlikol)

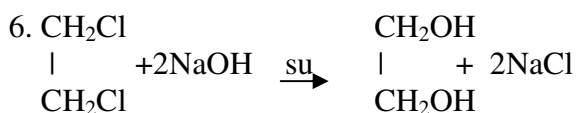
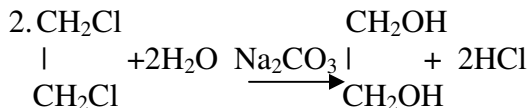
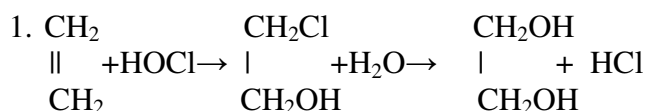
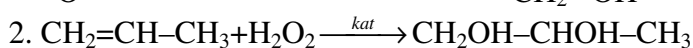
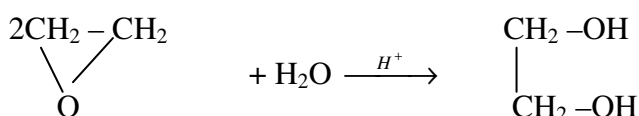
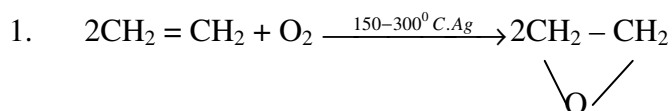
İkiatomlu spirtlərin bir çoxu şirin dad malik olduğu üçün onlara bəzən qlikollar deyilir (qlükos yunanca şirin deməkdir).

Adlandırılması. Çoxatomlu spirtləri Beynəlxalq nomenklaturaya görə adlandırmaq üçün molekuldakı bütün hidroksil qruplarını saxlayan ən uzun karbon zənciri seçilir, OH qrupunun bi-

rinin yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir və müvafiq karbohidrogenin adına – diol və ya – triol şəkilçiləri əlavə edilir, hidroksil qrupları olan karbon atomlarının nömrələri qeyd olunur.



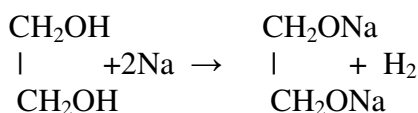
Alınma üsulları:

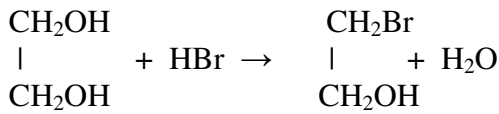
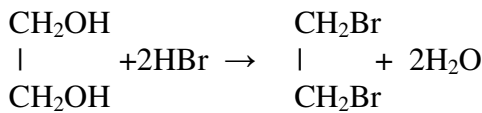


21. İkiatomlu spirtlərin fiziki və kimyəvi xassələri

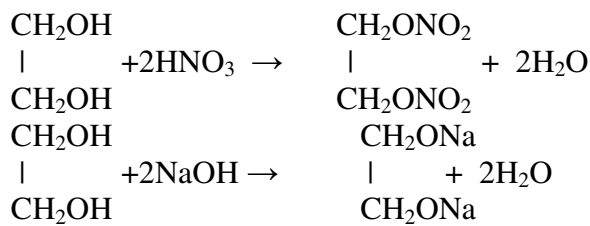
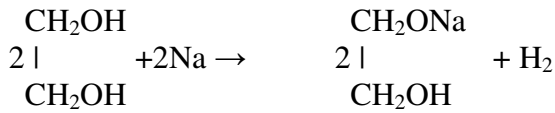
Fiziki xassələri. Etilenqlikol şərbətə bənzər, şirin dadı malik, rəngsiz, iysiz, zəhərli mayedir. Etilenqlikol $197,6^\circ\text{C}$ -də qaynayır, suda, etanolda yaxşı həll olur.

Kimyəvi xassələri. Etilenqlikolun kimyəvi xassələri biratomlu spirtlərin kimyəvi xassələrinə oxşardır.

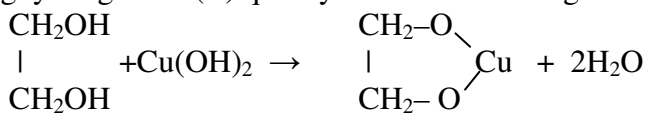




Götürülən maddələrin nisbətindən asılı olaraq natamam qlikolyatlar da əmələ gələ bilər.



Biratomlu spirtlərdən fərqli olaraq etilenqlikol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilə reaksiyaya daxil olaraq parlaq göy rəngli mis (II) qlikolyat məhlulu əmələ gətirir:



Bu, çoxatomlu spirtlərin təyini reaksiyasıdır.

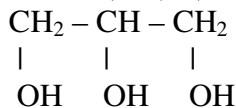
Bu reaksiya çoxatomlu spirtlərin zəif turşu xassəli olduğunu göstərir.

Tətbiqi. Etilenqlikol antifrizin – qışda avtomobillərin radiatorlarında istifadə edilən donmayan mayelərin hazırlanmasında, sintetik lif olan lavsanın alınmasında, partlayıcı maddələrin, yaxşı həlledici olan dioksanın istehsalında tətbiq edilir.

22. Qliserin: alınması və xassələri

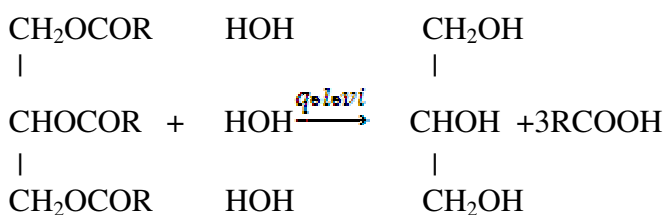
Üçatomlu spirtlər. Üçatomlu spirtlərin ümumi formulu:

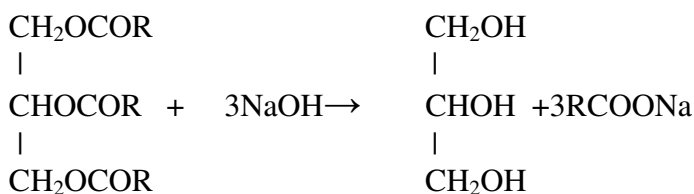
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$ ($n \geq 3$). Üçatomlu spirtlərin ən cadə nümayəndəsi qliserindir:



propantriol-1,2,3

Alnma üsulları: Qliserini sənayedə əsasən yağların hidrolizindən alırlar. Hidrolizi turş mühitdə apardıqda qliserin və ali karbon turşusu, qələvi mühitdə apardıqda isə ali karbon turşusunun qələvi metal duzu alınır.





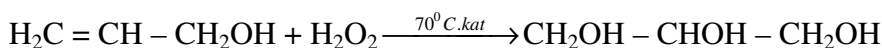
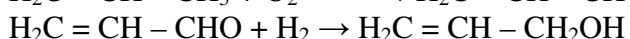
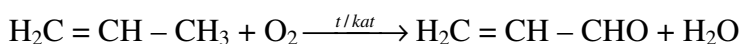
R = C₁₇H₃₃; C₁₇H₃₁; C₁₅H₂₉ olduqda maye yağ olur.

R – COONa – bərk sabun.

R = C₁₇H₃₅; C₁₅H₃₁ olduqda bərk yağ olur.

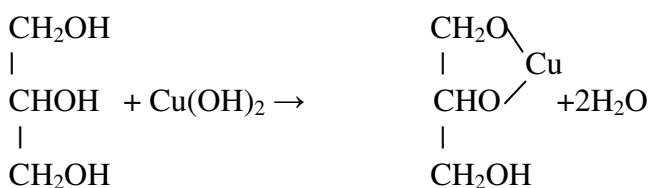
R – COOK – maye sabun.

Son illərdə qliserinin sənayedə propilenin oksidləşdirilməsi yolu ilə alınması üsulundan da istifadə edilir.

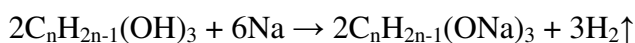


Fiziki xassələri. Qliserin şərbətəbənzər, şirin dada malik, rəngsiz, özlü hiqroskopik mayedir. Qliserin suda yaxşı həll olur və zəhərli deyil.

Kimyəvi xassələri. Qliserin Cu (OH)₂ ilə parlaq göy rəngli məhlul əmələ gətirir (qliserinin təyini reaksiyası).

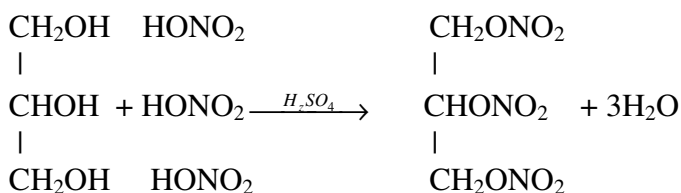


Üçatomlu doymuş spirtlərin 1 molunu artıqlaması ilə götürülmüş Na ilə reaksiyaya daxil olduqda 1,5 mol H₂ ayrılır.



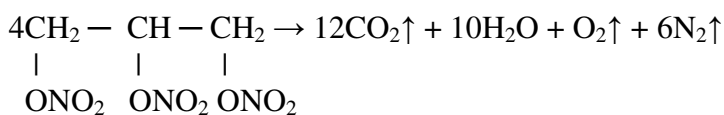
Üçatomlu spirtlərin turşuluq xassəsi və həllolması ikiatom-lularınkindən çoxdur.

Qliserin oksigenli qeyri-üzvi və üzvi turşularla mürəkkəb efirlər əmələ gətirir.

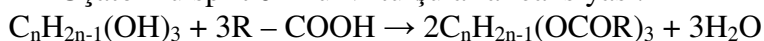


Bu birləşmənin tarixi adı trinitroqliserindir. Bu ad onun quruluşunu düzgün əks etdirmir, çünki nitrobirləşmələrdə nitroqrup (-NO₂) karbon atomuna oksigen atomu ilə deyil, azot atomu ilə birləşir.

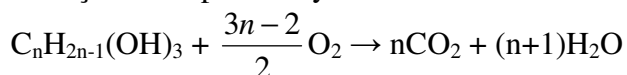
Trinitroqliserin partlayıcı maddədir. O, qızdırıldıqda və ya zərbədən qüvvətli partlayış verir.



Üçatomlu spirtlərin üzvi turşularla reaksiyası.



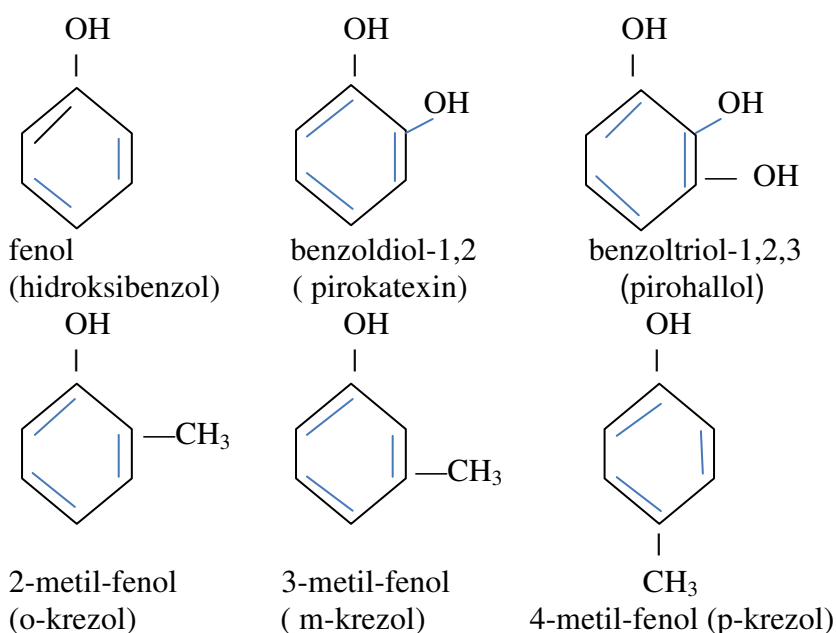
Üçatomlu spirtlərin yanma məhsulları CO_2 və H_2O -dur.



Tətbiqi. Qliserindən trinitroqliserinin, dinamitin alınmasında, ətriyyatda, təbabətdə (dərinə yumşaltmaq üçün), gön-dəri istehsalında, toxuculuq sənayesində istifadə olunur. Trinitroqliserinin spirtə 1%-li məhlulu təbabətdə qan damarlarını genişləndirmək üçün dərman kimi istifadə edilir. Etilenqlikola qliserin əlavə edilməsi avtomaşınların su nasoslarının işləmə müddətini uzadır.

23. Biratomlu fenollar, quruluşu və adlandırılması

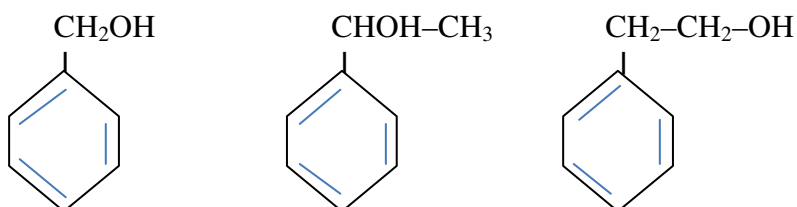
Aromatik karbohidrogenlərin benzol nüvəsindəki hidrogen atomlarının bir və bir neçə hidroksil qrupu ilə əvəz olunmasından alınan üzvi maddələrə **fenollar** deyilir.



Fenolda benzol nüvəsinin karbon atomlarının nömrələnməsi hidroksil qrupu ilə birləşmiş karbon atomundan başlanır. Hidroksil qrupunun sayından asılı olaraq fenollar bir-, iki- və üçatomlu olur. Fenol və krezolların hamısı biratomlu, pirokatexin və onun törəmələri ikiatomlu, pirohollol və onun törəmələri üçatomlu fenollara aiddir.

Hidroksil qrupu benzol nüvəsində deyil, yan zəncirdə olan üzvi birləşmələr aromatik spirtlər adlanır. Aşağıdakı maddələrin hamısı aromatik spirtlərə aiddir.

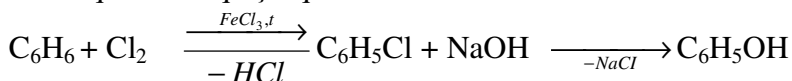
Aromatik spirtlərin kimyəvi xassələri biratomlu spirtlərin kimyəvi xassələrinə oxşayır.



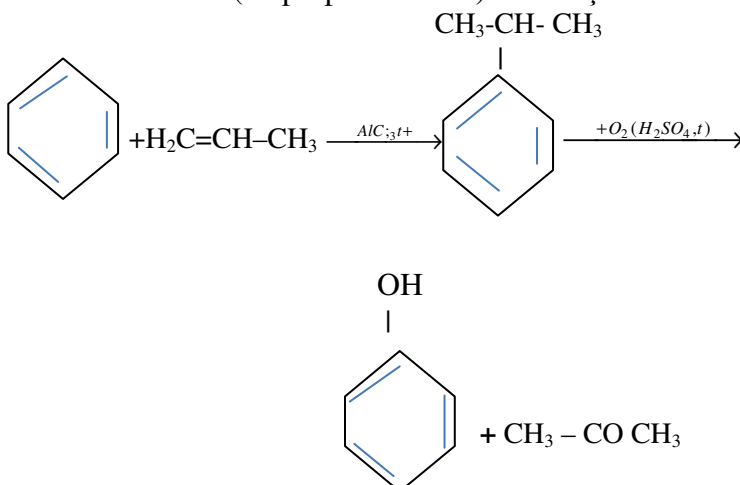
Fenolların quruluşu. Fenolda benzol nüvəsindəki karbon atomlarının hamısı (altısında) sp^2 hibridləşmə halındadır. Yəni, fenol molekulunda 18 sp^2 hibrid orbital, 5 π rəbitəsi var. Fenol molekulunda benzol nüvəsi hidroksil qrupundakı (-OH) oksigen atomunun bölünməmiş p-elektron cütünü özünə cəzb edərək O – H rəbitəsinin elektron sıxlığının hidrogen atomundan oksigenə tərəf daha çox yerdəyişməsinə səbəb olur. Nəticədə hidrogenin əvəz edilməsi asanlaşır və fenol turşu xassəsi göstərir. Buna görə də fenolun suda məhlulu bəzən karbol turşusu adlandırılır.

Alınma üsulları. Fenolu sənayedə əsasən üç üsulla alırlar.

1. Daş kömür qatranının distilləsindən.
2. Benzolun xlorla əvəzetmə reaksiyasından alınan xlorbenzolun qələvi ilə qarşılıqlı təsirindən.



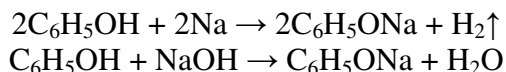
3. Kumolun (izopropilbenzolun) oksidləşməsi ilə.



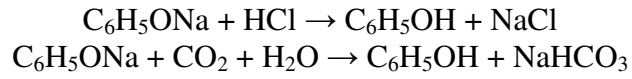
24. Biratomlu fenolların xassələri və alınma üsulları

Fiziki xassələri. Fenol xarakterik kəskin iyli, rəngsiz, kristal maddədir, $49,9^\circ\text{C}$ -də əriyir. Soyuq suda az, 70°C -də isə istənilən nisbətdə həll olur. Fenol çox zəhərli, güclü antiseptikdir, mikroorqanizmləri məhv etmək xassəsi vardır. Dəriyə düşdükdə gec sağalan yaralar əmələ gətirir.

Kimyəvi xassələri. Hidroksil qrupunun daxil olduğu reaksiyalar. Kimyəvi xassələrinə görə fenollar spirtlərdən fərqlənir. Fərq fenol molekulunda hidroksil qrupu ilə benzol nüvəsinin qarşılıqlı təsiri ilə izah olunur. Benzol nüvəsi OH qrupuna təsir edərək O – H rəbitəsinin elektron sıxlığını hidrogen atomundan oksigenə tərəf çəkilməsinə səbəb olur. Nəticədə hidrogenin proton şəklində ayrılması asanlaşır və benzol turşu xassəsi göstərir. Ona görə də fenol yalnız Na və K metalı ilə deyil, həmçinin, qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olub, suda məhlullarda davamlı olan fenolyatlar əmələ gətirir.



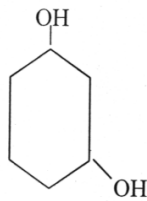
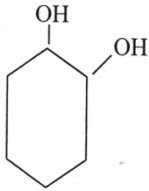
Fenolun dissosiasiya dərəcəsi suyun və doymuş spirtlərin dissosiasiya dərəcəsindən çoxdur. Lakin o zəif turşudur. Bu səbəbdən fenolyatlar asanlıqla mineral turşuların, hətta karbonat turşusunun təsirindən parçanır.



25. İkiatomlu fenollar xassələri və tətbiq sahələri

İkiatomlu fenollar:

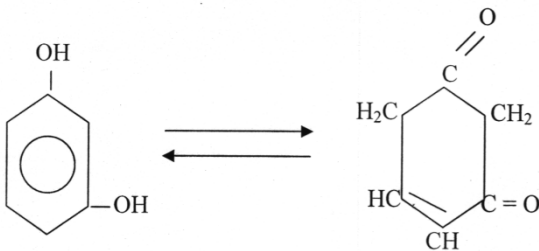
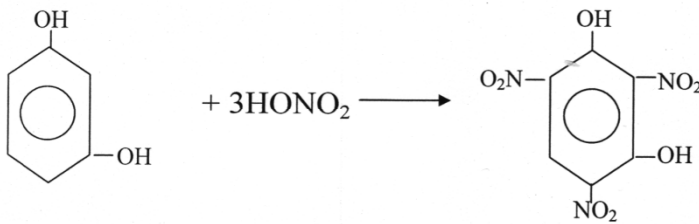
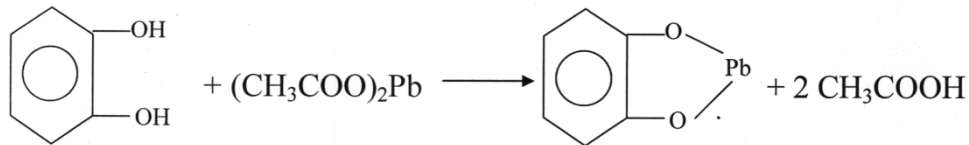
Ən mühüm nümayəndələri aşağıdakılardır:



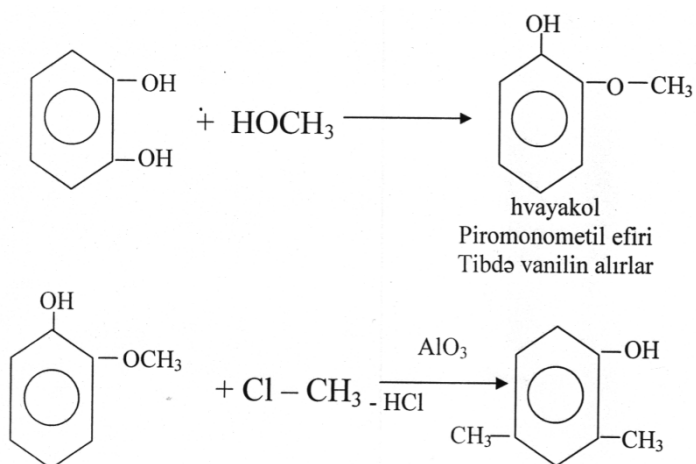
Hər üçü kristal suda həll olan maddələrdir

Kimyəvi xassələri:

Güclü turşulardır

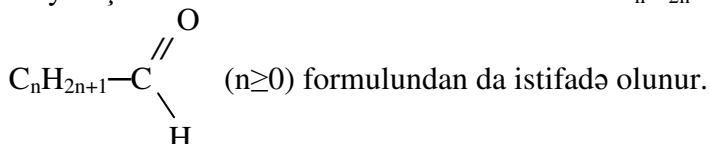


İki on qrupu π rabitələrini səpələyir.
Spirtlərlə efirlər əmələ gətirirlər



26. Doymuş aldehyd və ketonlar, təsnifatı, quruluşu və adlanması

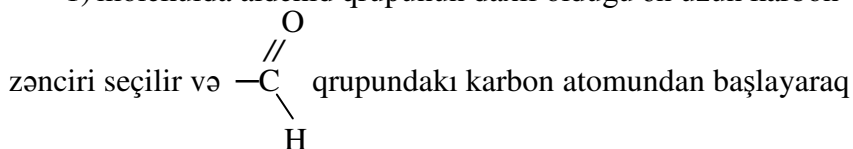
Doymuş aldehyd və ketonların ümumi formulu $C_nH_{2n}O$ – dur. Doymuş aldehydlər üçün



Aldehydlərin trivial adları, oksidləşdikdə çevrildikləri müvafiq turşuların adlarından götürülür.

Aldehydləri Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırmaq üçün:

1) molekulda aldehyd qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon

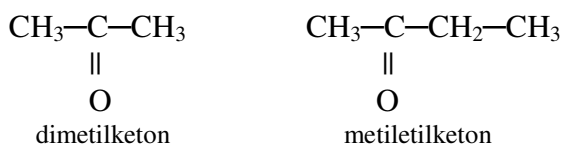


nömrələnir;

2) radikalın birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi və əvəzedicinin adı göstərilir;

3) əsas zəncirdəki karbon atomlarının sayına uyğun gələn doymuş karbohidrogenin adı yazılır və sonuna “al” şəkilçisi əlavə olunur:

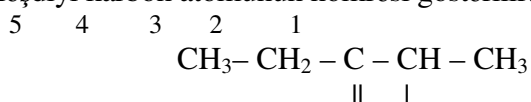
Səmərəli üsulda ketonların adları karbonil qrupuna birləşmiş radikalın adı ilə adlandırılır:



Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən ketonları adlandırmaq üçün:

1) molekulda karbonil qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir və $>C=O$ qrupunun yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir;

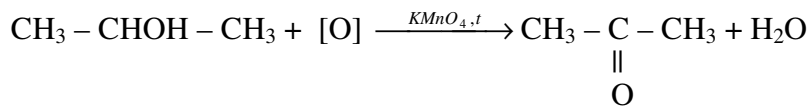
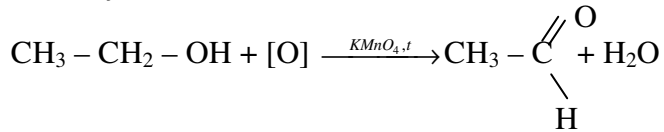
2) sonra radikalın olduğu karbon atomunun nömrəsi və əvəzedicinin adı göstərilir. Nəhayət, həmin zəncirin uyğun gəldiyi doymuş karbohidrogenin adının sonuna “on” şkilçisi əlavə olunur və oksigen atomunun birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi göstərilir:



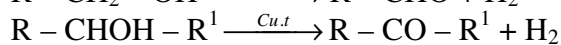
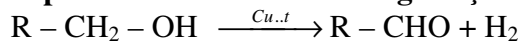
O CH₃
2 – metilpentanon – 3

Alınma üsulları

1. **Spirtlərin oksidləşdirilməsi.** Birli spirtlərin oksidləşməsindən aldehidlər, ikili spirtlərin oksidləşməsindən ketonlar alınır.

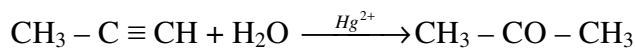
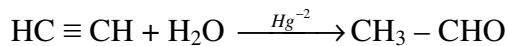


2. **Spirtlərin katalitik dehidrogenləşməsi**

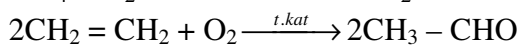
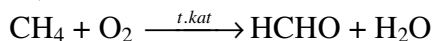


Bu üsul aldehid sözünün mənasını əks etdirir. Latınca aldehid hidrogeni çıxarılmış spirt deməkdir.

3. **Alkinlərin katalitik hidratlaşması (Kuçerov reaksiyası).** Bu reaksiyada asetilen götürdükdə aldehid, asetilenin homoloqlarını götürdükdə isə ketonlar alınır.



4. **Karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsi.** Bu üsulla sənayedə formaldehid, sirkə aldehidi, aseton və s. alınır:



5. **Asetonu ağacın quru distilləsi və ya kalsium-asetatın parçalanması ilə də almaq olar.**



27.

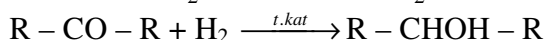
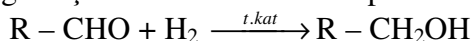
Fiziki və kimyəvi xassələri, tətbiqi

Fiziki xassələri. Formaldehid kəskin iyli, rəngsiz, adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, havadan bir qədər ağır qazdır. Onun suda 40%-li məhluluna formalin deyilir. Sonrakı aldehidlər maye, ali aldehidlər isə bərk maddələrdir. Aseton adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, uçucu, kəskin iyli mayedir. Molekul kütləsi artdıqca aldehid və ketonların ərimə və qaynama temperaturu artır, suda həll olmaları isə azalır.

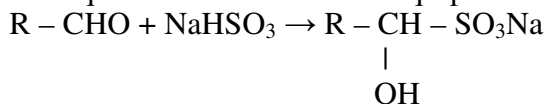
Kimyəvi xassələri

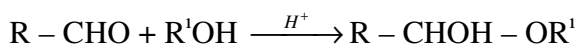
I. Birləşmə reaksiyaları.

1. Aldehid və ketonlarda doymamış C=O rabitəsi olduğundan onlar birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Aldehidlərin hidrogenləşməsi zamanı birli spirtlər, ketonların hidrogenləşməsi zamanı isə ikili spirtlər alınır.



2. Aldehid və ketonlar molekulunda mütəhərrik hidrogen atomları olan bəzi maddələrlə reaksiyaya daxil olur. Bu zaman hidrogen atomu karbonil qrupundakı oksigen atomuna, molekulun qalan hissəsi isə karbonil qrupunun karbon atomuna birləşir.





3. Formaldehid və α - vəziyyətində hidrogen atomu olmayan aldehidlər qatı qələvi məhlulunun iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına daxil olur (Kannissaro reaksiyası).
 $2HCHO + NaOH (50\%-li\ məhlul) \rightarrow CH_3OH + HCOONa$

II. Oksidləşmə reaksiyaları.

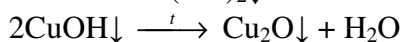
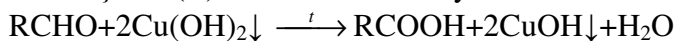
Aldehidlərdə karbonil qrupundakı karbon atomu qismən müsbət yükləndiyindən bu qrupdakı C - H rabitəsinin elektronlarını özünə doğru çəkir və aldehid qrupundakı hidrogen atomu daha fəal olur. Buna görə də aldehidlər ketonlara nisbətən oksidləşmə reaksiyasına daha asan daxil olur.

4. Aldehidlər gümüş (I) oksidin ammonyaklı sudakı məhlulu ilə oksidləşərək karbon turşularına çevrilir. Əmələ gələn gümüş təcrübənin aparıldığı qabın divarlarına çökərək güzgü əmələ gətirdiyindən bu reaksiya “gümüş - güzgü” reaksiyası adlanır.

Ammonyak məhlulunda Ag_2O həll olaraq kompleks $[Ag(NH_3)_2]OH$ birləşməsinə əmələ gətirir və onun təsiri ilə aldehid oksidləşir:

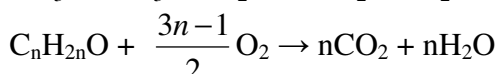
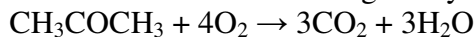


5. Aldehidləri keyfiyyətcə təyin etmək üçün istifadə olunan ikinci reaksiya aldehidlərin təzə çökdürülmüş mis (II) hidrosidlə reaksiyasıdır:

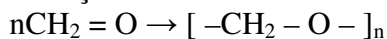


Reaksiya zamanı göy rəngli $Cu(OH)_2$ çöküntüsü əvvəlcə sarı rəngli $CuOH$ çöküntüsünə, sonra isə qırmızı rəngli Cu_2O -ə çevrilir. Ketonlar Ag_2O və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşmir. Bu reaksiyalar vasitəsilə aldehidləri ketonlardan fərqləndirmək olar.

6. Aldehid və ketonlar oksigendə yanaraq CO_2 və H_2O -ya çevrilir:



7. Kiçik molekullu kütləli aldehidlər polimerləşmə reaksiyasına daxil olur:



Tətbiqi: formaldehid əsasən fenolformaldehid və karbamid qatranlarının alınmasında, dərinin aşılmasında, toxumların dezinfeksiya edilməsində istifadə olunur. Asetondan həlledici kimi lak-boya istehsalında, xloroformun, yodoformun alınmasında istifadə edirlər.

28.

Doymuş birəsaslı karbon turşuları, alınma üsulları

Tərkibində karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə karboksil ($-COOH$) qrupu olan birləşmələrə karbon turşuları deyilir.

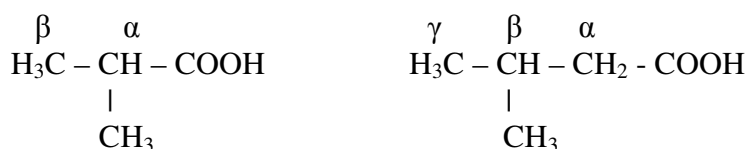
Karboksil qrupu karbonil ($\overset{\curvearrowright}{C} = O$) və hidrosil ($-OH$) qruplarından əmələ gəlmişdir. Karbon turşularından yalnız qarışqa turşusunda karboksil qrupu hidrogen atomu ilə birləşmişdir. Karboksil qrupuna birləşmiş radikalın təbiətindən asılı olaraq karbon turşuları doymuş ($C_nH_{2n+1}COOH$), doymamış ($C_nH_{2n-1}COOH$, $C_nH_{2n-3}COOH$) və aromatik ($C_nH_{2n-7}COOH$) turşulara bölünür.

Karbon turşularının əsaslığı onların tərkibindəki karboksil qruplarının sayı ilə müəyyən olunur. Bu qrupların sayından asılı olaraq karbon turşuları birəsaslı (monokarbon turşuları $R-COOH$) ikiəsaslı (dikarbon turşuları, məsələn, $HOOC-COOH$) və çoxəsaslı turşulara bölünür.

Doymuş birəsaslı karbon turşular $C_nH_{2n+1}COOH$ və ya $C_nH_{2n}O_2$ ümumi formuluna malikdir.

Karbon turşuları tarixi (trivial), səmərəli (rasional) və Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırılır.

Karbon turşularını trivial nomenklatura ilə adlandırarkən karboksil qrupuna birləşmiş karbon atomu α -, digərləri də β , γ , δ , ϵ , ω və s. yunan hərfləri ardıcılığı ilə işarə edilir. Radikalın birləşdiyi karbonun üzərindəki hərfdən sonra radikalın adı və sonda uzun zəncirə uyğun karbon turşusunun trivial adı deyilir.

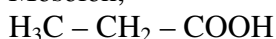


α -metil propion turşusu

β -metil yağ turşusu

Birəsaslı karbon turşularını səmərəli nomenklatura ilə adlandırarkən onlara sirkə turşusunun törəməsi kimi baxılır. Radikalların adı deyilir və sonda sirkə turşusu sözü deyilir.

Məsələn,



Metilsirkə turşusu

dimetilsirkə turşusu

Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən karbon turşularını adlandırmaq üçün:

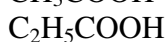
- 1) karboksil qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir;
- 2) karboksil qrupundan başlayaraq karbon atomları nömrələnir;
- 3) əvəzedicilərin yeri və adı göstərilməklə ən uzun zəncirdəki karbon atomlarının sayına uyğun olan doymuş karbohidrogenin adının sonuna "turşusu" sözü əlavə olunur:



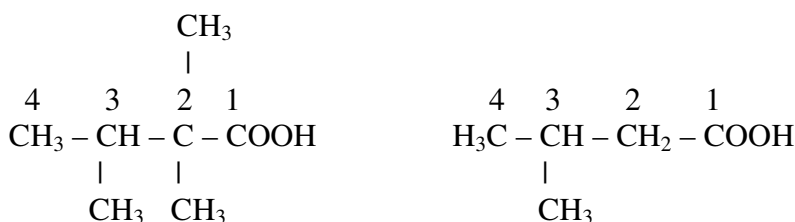
metan turşusu



etan turşusu



propan turşusu



2,2,3-trimetilbutan turşusu

3-metilbutan turşusu

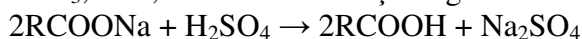
Doymuş karbon turşularının hamısının molekulundakı yalnız karboksil qrupundakı karbon atomu sp^2 , qalanları isə sp^3 hibridləşmə halındadır. Yalnız qarışqa turşusundakı karbon atomu 2, digər turşuların hamısının molekulunda 1-ci karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi 3-dür.

Doymuş birəsaslı karbon atomunun hibrid orbitallarının sayı $(4n-1)$, siqma rabitələrinin ümumi sayı $(3n+1)$, atomların ümumi sayı $(3n+2)$, σ_{c-c} $(n-1)$ və $\sigma_{sp^3-sp^2} = 1$ -dir.

Bütün doymuş birəsaslı karbon turşularında $\sigma_{sp^2-p} = 2$, yalnız qarışqa turşusunda σ_{sp^2-s} rabitəsi var.

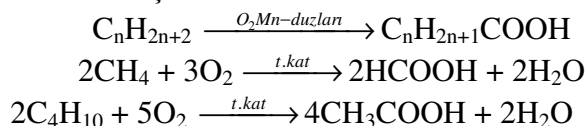
Alınma üsulları:

1. Karbon turşularını onların duzlarına daha qüvvətli turşularla təsir etməklə almaq olar (bu reaksiyalarda H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr HJ və s. turşular götürmək olar).

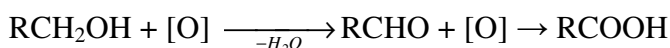


R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 və s. alkil radikalı ola bilər.

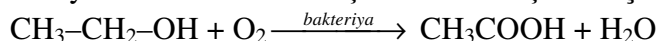
2. Doymuş karbohidrogenlərin, birli spirtlərin və aldehidlərin katalitik oksidləşdirilməsindən üzvi karbon turşuları alınır.



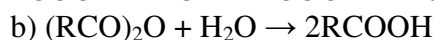
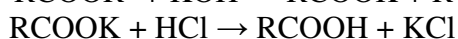
Sənayedə bu reaksiyalarda oksidləşdirici kimi havanın oksigenindən istifadə olunur.



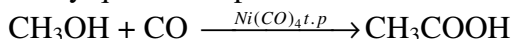
Sonuncu reaksiyada laboratoriyada oksidləşdirici kimi KMnO_4 və ya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ işlədilir. Etil spirti sirkə göbələyinin təsiri ilə oksidləşərək sirkə turşusuna çevrilir.



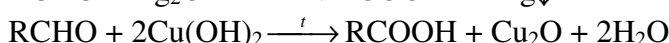
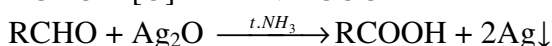
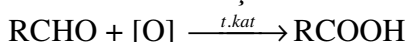
3. Mürəkkəb efirləri (a) və anhidridləri (b) hidroliz etməklə üzvi karbon turşuları almaq mümkündür.



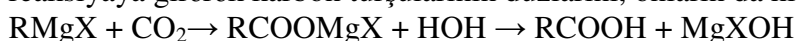
4. Oksosintez reaksiyaları. Bu reaksiyalarda müvafiq maddələrin karbon-monooksidlə yüksək təzyiqdə və temperaturda katalizator iştirakı ilə qarşılıqlı təsirindən istifadə olunur.



5. Üzvi karbon turşularının mühüm alınma üsullarından biri aldehidlərin oksidləşməsidir.



6. Metalüzvi sintez. Aktiv metalüzvi birləşmələr CO_2 ilə reaksiyaya girərək karbon turşularının duzlarını, onların da hidrolizi turşu verir:



29.

Doymuş birəsaslı karbon turşuları, xassələri və tətbiqi

Təbiətdə tapılması. Qarışqa turşusu qarışıqlarda, gicitkanda və küknarın iynə yarpaqlarında olur. Yağ turşusu qaxsımış yağın tərkibində olur. Karbon turşularının bəziləri maddələr mübadiləsi prosesində xeyli miqdarda alınır və sərf olunur. Məsələn, gün ərzində insan orqanizmində 40 q sirkə turşusu əmələ gəlir.

Süd turşusu $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ südün, yemlərin siloslaşdırılması zamanı əmələ gəlir. O əla konservantdır.

Fiziki xassələri. Doymuş birəsaslı karbon turşularının homoloji sırasının ilk doqquz nümayəndəsi adi şəraitdə kəskin iyli mayedir. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ -dan başlayaraq bərk və iysiz maddələrdir. Nisbi molekül kütləsi artdıqca suda həll olması azalır. Bərk halda olan ali turşular suda həll olmurlar. Molekül kütləsi artdıqca onların ərimə və qaynama temperaturları artır.

Kimyəvi xassələri. Doymuş karbon turşuları zəif turşulardır, onların arasında qarışıqa turşusu nisbətən qüvvətli turşudur.

Karbon turşularının turşuluq xassəsinə alkil radikalı da təsir edir. Alkil radikalında elektromənfililiyi böyük olan atomlar olduqda, yaxud onların sayı çoxaldıqca turşuluq artır.

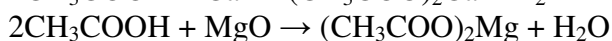
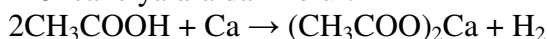


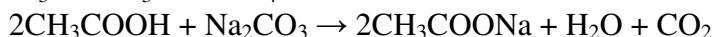
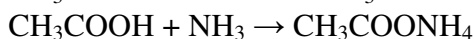
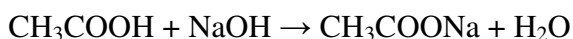
Turşuluğun miqdarı əvəzedicilərin karboksil qrupuna nəzərən yerləşməsi ilə də əlaqədardır. Belə ki, $-\text{Cl}$ atomu α, β, γ vəziyyətinə keçdikcə turşuluq azalır. Alkil radikalında elektrodonor qruplar olduqda turşuluq xassəsi azalır.



Aromatik turşular əvəzolunmamış alifatik turşulardan daha qüvvətlidir. Birəsaslı doymuş karbon turşuları qüvvətli mineral turşulardan çox zəifdir. Onlar metallarla, metal oksidlərilə, əsaslarla və zəif turşuların duzları ilə reaksiyaya girirlər.

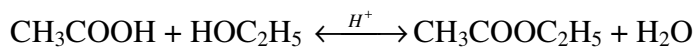
1. Qeyri-üzvi turşular kimi karbon turşuları da metallar, əsasi və amfoter oksidlər, əsaslar, duzlar ilə reaksiyalara daxil olur.



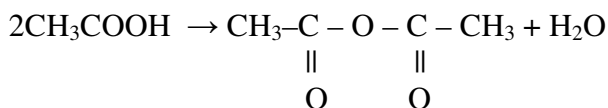


2. Efirləşmə reaksiyası.

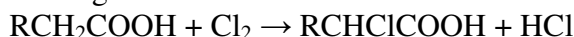
Turşu mühitdə karbon turşuları spirtlərlə reaksiyaya daxil olaraq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir:



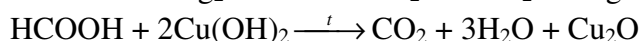
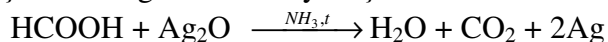
3. Dehidratasiya reaksiyası. Suçəkici maddələrin təsiri ilə turşular molekullararası dehidratlaşma reaksiyasına daxil olaraq anhidrid əmələ gətirir:



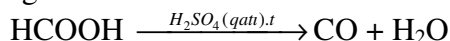
4. Halogenləşmə reaksiyası. Üzvi karbon turşularında təkə –COOH qrupu deyil, karbohidrogen radikalı da çevrilməyə məruz qala bilər. Molekulda atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsiri mövcud olduğundan –COOH qrupu ona bilavasitə birləşmiş karbon atomuna (α – karbon atomu) daha çox təsir edir. Buna görə də halogenləşmə zamanı, ilk növbədə, α -karbon atomundakı hidrogen atomu halogenlə əvəz olunur:



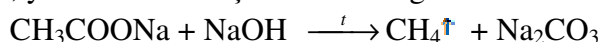
Qarışqa turşusu turşu xassəsi göstərməklə yanaşı aldehid xassəsi də göstərir.



5. Qatı H_2SO_4 -ün iştirakı ilə qarışqa turşusunu qızdırdıqda dehidratlaşır. CO və H_2O əmələ gəlir.



6. Karbon turşularının duzlarını dekarboksilləşdirdikdə doymuş karbohidrogenlər, yaxud oksobirləşmələr əmələ gəlir.



Tətbiqi. Qarışqa turşusu – kəskin iyli suda həll olan mayedir. İlk dəfə XVII əsrdə qırmızı qarışqaları su buxarı ilə qovanda alındığı üçün bu ad verilmişdir. Sərbəst şəkildə gicitkanda olur. Qarışqa turşusu gön-dəri istehsalında aşıləyıcı, toxuculuq sənayesində rəngab, 1,25%-li spirt məhlulundan dərman kimi istifadə olunur. Sənayedə dezinfeksiyaedici və konservləşdirici kimi, toxuculuq sənayesində parçaların boyanmasında tətbiq edilir.

Qarışqa turşusu sənayedə NaOH –in məhlulundan karbon 2-oksidi buraxmaqla alınır:



Qarışqa turşusunda başqa turşulardan fərqli olaraq formil qrupu yanında hidrogen olduğu üçün ona aldehid kimi də baxmaq olar. Odur ki, qarışqa turşusu özünü reduksiyaedici kimi aparır və oksidləşdiricilərin təsirindən isə CO_2 və H_2O parçalanır.

Sirkə turşusu boyaların, dərman preparatlarının, mürəkkəb efirlərin, sirkə anhidridinin sintezi üçün zəruridir. 3-9%-li suda məhlulu sirkə, 70-80%-li məhlulu isə sirkə esensiyası adı ilə məlumdur.

Palmitin və stearin turşuları yağların tərkibinə daxildir, onların natrium duzu bərk, kalium duzu isə maye sabun kimi istifadə olunur. Stearin və palmitin turşularının qarışığından şamların hazırlanmasında istifadə edilir.

30.

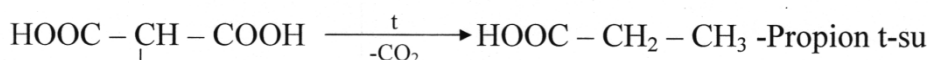
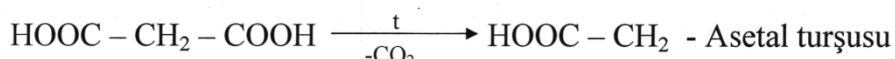
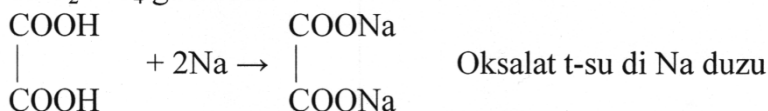
İkiəsaslı karbon turşuları, alınması və xassələri

31.

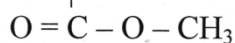
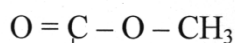
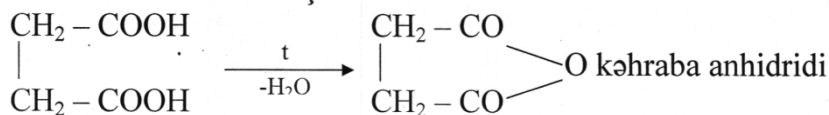
- $$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$$
- 1) HO – C – C – OH – Turşəng, oksalat, etanditurşu
 - 2) HO – CO – CH₂ – COOH – Malon, propan diturşu, metan dikarbon turşusu.
 - 3) HOOC – CH₂ – CH₂ – COOH – Kəhrəba, 1,2 dikarbon turşusu, butandit-u
 - 4) HOOC – CH₂ – CH₂ – CH₂ – COOH - Qlütar t-su, 1,3 propan dikarbon turşusu. Pentan diturşu
 - 5) HOOC – (CH₂)₄ – COOH - Adipin turşusu, 1,4 butan dikarbon t-su, heksan diturşusu.

FİZİKİ XASSƏLƏRİ: Kristallik suda yaxşı həll olan bərk maddələrdir. Yüksək nümayəndələrində yaxşı həll olurlar.

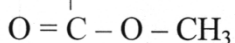
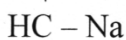
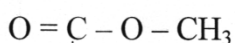
KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ: Bir əsaslılardan qüvvətli turşulardır. Xüsusilə də C₂ – C₄ güclüdür.



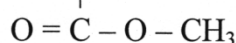
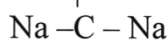
Metil malon turşusu



Dimetilmalon efiri

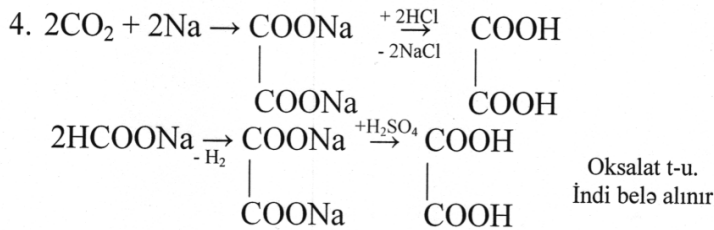
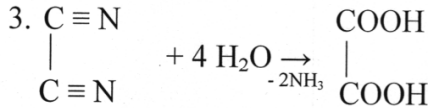
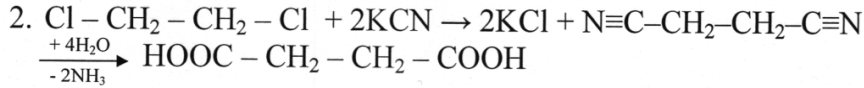
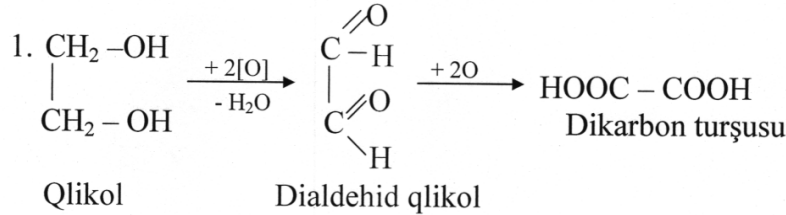


Na malon efiri

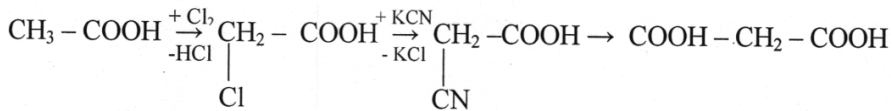


Di Na malon efiri

ALINMALARI:



5. Malon turşusu sirkə turşusundan belə alınır



31. Karbohidratların təsnifatı və təbiətdə yayılması.

SULU KARBONLAR (karbohidratlar)

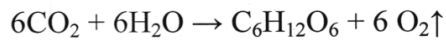
(mono, di və polisaxaridlər).

Karbohidratlar əsasən bitkilərin 80%-ni, heyvan orqanizminin əsasən 20%-ni (quru çəkiyə görə) təşkil edir.

Yüksək molekullı – bitki hüceyrələrini biopolimerlər bizi paltarla (pambıq, ipək, kətan) oduncaqla tikinti materialı, istilik verir. Qida məhsulu ilə (saxaroza, qlükoza, nişasta) təmin edir.

Monosaxridlərin təbii mənbələri – *qlükozidlərdir* tipli birləşmələridir.

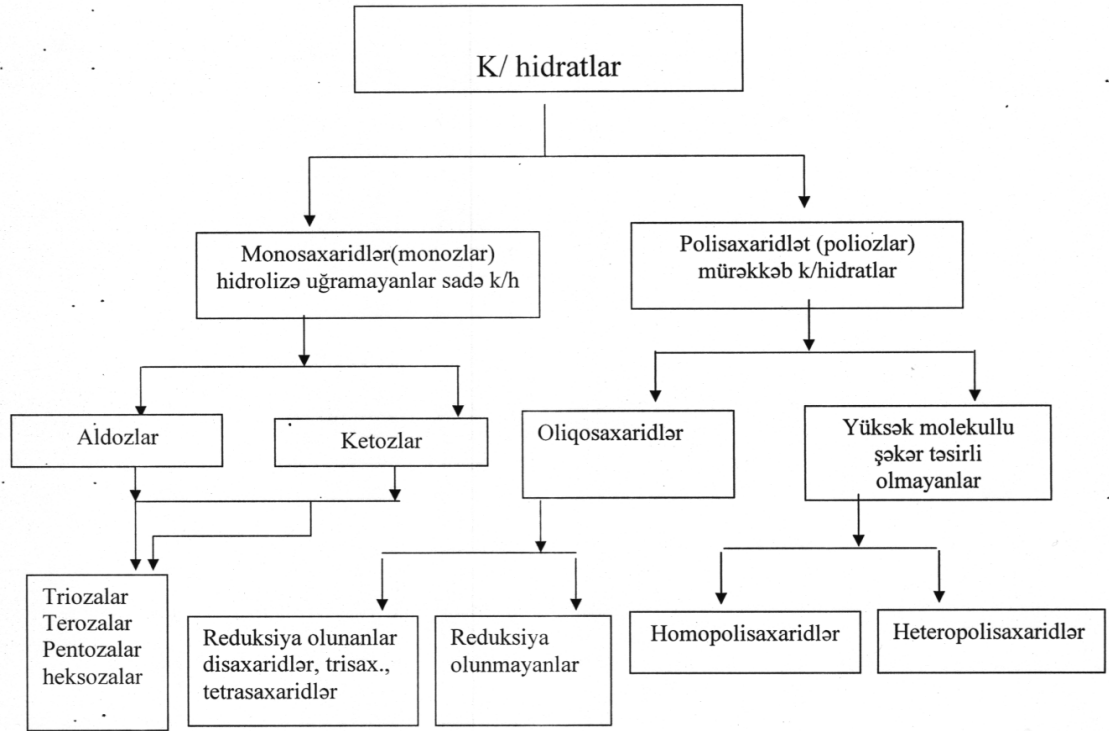
Heyvan orqanizmi k/hidratları sintez edə bilmir, yalnız yeməklə, bitkilərlə daxil olur. Bitk-də fotosintezdən:



TƏSNİFATI

Birinci ilk nümayəndələri $\text{C}_n(\text{H}_{20})_m$ uyğun gəlirdi. Sonrakılar uyğun gəlmədi.

Dezoksireboza $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, ramnoza $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ uyğun gəlmədi.



32. Nitrobirləşmələr, alınması

Nitrobirləşmələr $-\text{NO}_2$ qrupu ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin hidrogen atomunu nitro qrupla əvəz etdikdə alınır:

CH_4 $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ nitrometan

$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$ nitroetan

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$ birli nitropropan

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ ikili nitropropan

|

NO_2

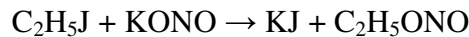
Nitrobirləşmələrin izomerlərinin sayı müvafiq spirtlərin izomerlərinin sayına bərabər olur.

Nitrobirləşmələr nitrit esterləri ilə izomer maddələr olub, onlardan azotun valentliyinə və radikalın vəziyyətinə görə fərqlənir. Nitrobirləşmələrdə karbohidrogen radikalı bilavasitə olaraq azotla birləşmişdir. Nitrit esterlərində isə karbohidrogen radikalı oksigen atomu vasitəsilə üçvalentli azot atomu ilə birləşmişdir.

$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ nitrometan $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ metilnitrit esteri

Bu birləşmələr xassəcə də bir-birindən kəskin surətdə fərqlənir. Məsələn, nitroetan 114°C -də qaynayan, sudan ağır, zəif badam iyli maye, etil nitrit isə 17°C -də qaynayan, sudan yüngül, məstedicilə alma iyli zəhərli qazdır. Nitroetan reduksiya olunduqda aminə $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ çevrilir. Etilnitrit isə həmin şəraitdə amin əmələ gətirmir, azota və spirtə çevrilir. Etilnitrit və amilnitritin buxarları ürəkdöyünməni artırır, qan damarlarını genişləndirir və bu məqsədlə təbabətdə işlədilir.

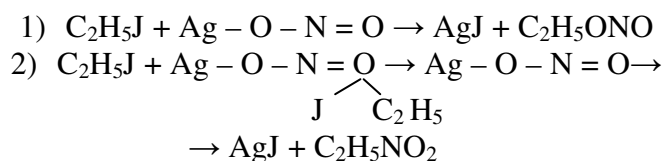
Bunların hər ikisi, etilyodidə nitrit duzlarının təsiri ilə alınır. Bu zaman reaksiya üçün KNO_2 götürülmüş isə, əsasən etilnitrit alınır:



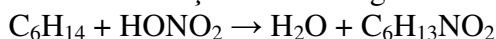
Gümüş-nitrit götürüldükdə etilnitritlə bərabər nitroetan da alınır. Bunun səbəbini, gümüş nitritin $\text{Ag} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ və AgNO_2 kimi iki cür müxtəlif quruluşlu olması ilə izah etmək olardı ki, bunların da biri nitroetan, digəri isə etilnitrit əmələ gətirə bilərdi. Ancaq bu fikir düzgün deyildir, çünki müxtəlif halogenidlərə (üçlü $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ və ya izobutilyodid) AgNO_2 ilə təsir etdikdə,

müxtəlif miqdarda nitrobirləşmələr əmələ gəlir. Ona görə də AgNO_2 üçün nitrit turşusunun başqa duzları kimi $\text{Ag} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ quruluşunu qəbul etmək lazım gəlir.

Gümüş-nitrit duzu ilə etilyodiddən nitroetan və etilnitritin əmələ gəlməsini aşağıdakı reaksiyalarla izah edirlər:



Nitrat turşusu doymuş karbohidrogenlərə duru məhlul halında, 100°C -də, təzyiq altında qızdırıldıqda təsir edir və nəticədə nitrobirləşmələr əmələ gəlir:



M.İ.Konovalov (1889-cu il) nitrolaşma reaksiyasını doymuş karbohidrogenlərə tətbiq etdiyi üçün bu reaksiya Konovalov reaksiyası adlanır.

Nitrobirləşmələrdə N və O arasında olan rabitələr semipolyar və ya yarımipolyar rabitə adlanır.

33. Aminlərin alınması

Ammonyakın bir hidrogenini radikalla əvəz etdikdə birli amin $\text{R}-\text{NH}_2$; iki hidrogenini iki birvalentli radikalla əvəz etdikdə ikili amin $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$; üç hidrogenini üç birvalentli radikalla əvəz etdikdə üçlü amin $\text{R}-\text{N}-\text{R}$ alınır.

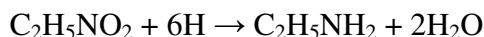


Birli aminlərdən metilamin CH_3NH_2 , etilamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, birli propilamin $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$, ikili propilamin $\text{CH}_3-\text{CHNH}_2-\text{CH}_3$ və s. göstərmək olar. Cenevrə adı ilə bunlara aminmetan, aminetan, 1-aminpropan, 2-aminpropan deyirlər.

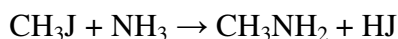
İkili və üçlü aminlər eyniradikallı (sadə ikili və ya üçlü amin) və müxtəlif-radikallı (qarışıq amin) ola bilər.

Aminlərin alınması.

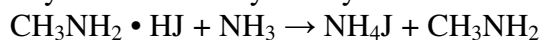
1. Nitrobirləşmələri və başqa azotlu birləşmələri reduksiya etdikdə aminlər alınır.



2. Alkilhalogenidlərə ammonyakla təsir etməklə də aminlər almaq olar:

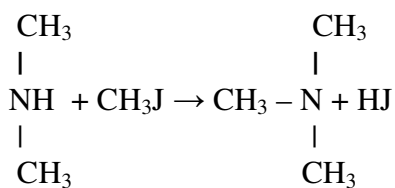
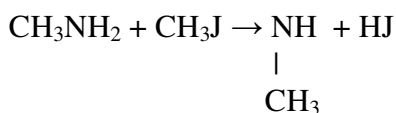


Burada HJ sərbəst ayrılma bilməyib, amin ilə $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ duzu əmələ gətirir. Sərbəst amin almaq üçün amin duzuna yenidən ammonyak və ya NaOH-la təsir etmək lazımdır:



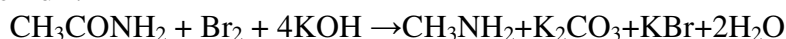
Bu reaksiya zamanı alınan metilamin yenidən alkilhalogenidlə reaksiyaya girərək, aşağıdakı tənliklərlə ikili, üçlü amin və hətta dördəvəzli ammonium törəməsi əmələ gətirə bilər:





Bu üsulla aminlərin alınmasına Hofman üsulu deyilir.

3. Aminlər almaq üçün Hofman daha bir üsul təklif etmişdir ki, bu da turşu amidlərinə brom və qələvinin təsiridir:

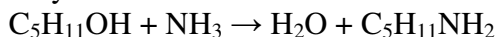


4. Aminləri almaq üçün təklif olunan ən klassik üsul izosianatların qələvilərin təsirindən parçalanmasıdır:



Vyürs tərəfindən təklif olunan bu üsulun tarixi əhəmiyyəti vardır.

5. Spirtlərə katalizatorların (ThO_2 , Al_2O_3) iştirakı ilə yüksək temperaturda (350°C -də) ammonyakla təsir etdikdə də aminlər alınır:



34. Zülallar quruluşu, təsnifatı, bioloji rolları.

Zülali maddələr insan və heyvan orqanizminin əsasını təşkil edir, hüceyrələrin və üzvlərin əmələ gəlməsində, irsiyyətin keçməsində, immunitetdə, mübadilə proseslərinin tənzimində mühüm rol oynayır. Zülallar heyvan orqanizmində quru maddənin çox hissəsinə təşkil edir. Bitkilərdə ən çox paxlalıların toxumunda olur, yağlı bitkilərdə də çoxdur (16-18%)

İnsan və heyvanlarda zülallar ən çox dalaqda, əzələlərdə, ağciyərlərdə, böyrəklərdə və s. üzvlərdə olur. Bunlarda zülal quru maddənin 72—84%-ni təşkil edir.

Zülalları öyrənmək üçün təmiz halda alıb, tərkibi və quruluşu haqqında düzgün fikri söyləmək olar.

Təmiz halda almaq və öyrənmək üçün çökdürmə, elektroforez, xromatoqrafiya rentgenoqrafiya, elektron mikroskopiyası və s. üsullardan istifadə olunur.

Elektroforez üsulu ilə zülalları ayırmaq daha münasibdir.

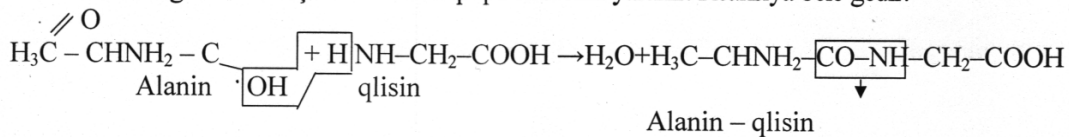
Bu üsulla ayrılmış zülalların aminturşu tərkibi xromatoqrafiya üsulu ilə öyrənilir. Onun ən geniş yayılmış forması kağız xromatoqrafiyasıdır. Hazırda qaz xromatoqrafiyası, qaz maye xromatoqrafiyası və s. inkişaf etməkdədir.

Rentgenoqrafiya üsulu zülalların quruluşunu öyrənməyə imkan verir.

Zülallar əsas beş elementdən: karbon, oksigen, azot, hidrogen və kükürddən təşkil olunur.

Zülalların quruluşu

Zülallar təbiətdə çox yayılmış birləşmələrdir. Onların molekullarında aminturşuları müxtəli sayda və qaydada peptid tipli rabitə (CO—NH—) ilə birləşir. Bu tipli rabitə bir amin turşusunu karboksili ilə digər amin turşusunun amin qrupu hesabına yaranır. Reaksiya belə gedir:



Adlanmaları belə olur: birinci turşunun adının axır şəkilçisi "il"lə əvəz olunur, ikinci turşunun adı isə dəyişmədən defislə yazılır. Məsələn, alanil-qlisin.

İki amin turşusu birləşdikdə dipeptid, 3-aminturşusundan tripeptid, çox sayda amin turşusundan polipeptid əmələ gəlir.

Amin turşular peptid tipli rabitə ilə birləşərək polipeptidləri, sonuncuların isə **biri** və ya bir neçəsi birləşib, molekullarını əmələ gətirir.

Polipeptidlər disulfid tipli rabitə (—S—S—) ilə bir - birinə bağlanır. Bundan başqa polipeptidlər hidrogen rabitəsi və efir tipli rabitə ilə bağlanır.

Son tədqiqatlar nəticəsində zülalların 4 quruluşu; birinci, ikinci, üçüncü və dördüncü quruluşu müəyyən edilmişdir.

Zülalların birinci quruluşu zülal molekullarında amin turşuların birləşmə ardıcılığın göstərir.

İkinci quruluşu polipeptid zəncirinin (hidrogen tipli rabitə hesabına) qıvrımlaşmas hesabına yaranır.

Üçüncü quruluş polipeptid qıvrımlarının formasını göstərir.

Dördüncü quruluş isə iki və çox polipeptid zəncirli zülallara aiddir. Bu zaman polipeptidlər birləşərək molekula müəyyən forma verir.

Zülalların təsnifatı

Zülallar tərkibinə və fiziki-kimyəvi xassələrinə görə sadə və mürəkkəb zülallara bölünür.

Sadə zülallar hidroliz olunduqda yalnız aminturşularına, mürəkkəb zülallar isə aminturşularından başqa zülal təbiətli olmayan maddələrə: nuklein turşularına, fosfat turşusuna, yağ turşularına, sulu karbonlara və qeyri birləşmələrə ayrılır.

Sadə zülallara albuminlər, qlöbulinlər, prolaminlər, histonlar və qeyriləri aiddir.

Albuminlər suda yaxşı həll olur. Neytral duzların doymuş məhlullarının təsirində çökmür. Molekul kütlələri nisbətən kiçikdir. Qlobulinlər neytral duzların duru məhlullarında həll olur. Molekullarının kütləsi iridir. Albuminlər və qlöbulinlər qan plazmasında, süddə, əzələdə və s.-də olur.

Prolaminlər ən çox bitkilərdə olur. Zəif qələvi və turşularda həll olur.

Qlütelinlər zəif qələvi məhlullarında həll olur. Bunlar da bitki zülallarıdır.

Protaminlər kiçik molekullu, qələvi xassəli zülallardır. Bunlarda lizin və arginin çoxdur

Histonlar da qələvi xassəlidir. Bunlarda 20—30% əsas xassəli amin turşular olur. Buna misal hemoqlöbindəki qlöbin zülalını göstərmək olar.

Mürəkkəb zülallara nukleoproteidlər, xromoproteidlər, fosfoproteidlər, lipoproteidlər və qeyriləri aiddir.

35. Termodinamikanın I qanunu. Termodinamikanın I qanunun müxtəlif proseslərə tətbiqi

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

dəyişməsinə müəyyən etmək mümkündür. Termodinamikada müxtəlif hesablamalarda məhz daxili enerji dəyişməindən istifadə olunur.

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

Termodinamikanın I qanununu aşağıdakı kimi də ifadə etmək olar:

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

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

Q- istilik: W-görülən iş,

ΔU - daxili enerji dəyişməsi.

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

$$Q - W = \Delta U$$

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

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

Termodinamikanın I qanununu müxtəlif proseslərə tətbiq edək:

a) $T = \text{const}$. İzotermik proseslər. Əgər sistemdəki işçi cisim ideal qazdırsa, ideal qazın daxili enerjisi təzyiq və həcmdən asılı olmayıb, yalnız temperaturun funksiyasıdır. Ona görə də izotermik proses zamanı $\Delta U = 0$ olacaq, $Q_T = W$ (2) (indeksdə yazılmış parametrlər proses zamanı həmin parametrlərin sabit qaldığını göstərir). Əgər sistemdə yalnız genişlənmə işi görülərsə onda, $W = p\Delta V$. Sonsuz kiçik proseslər üçün $\delta W = p dV$ olur. (2) tənliyini sonsuz kiçik proses üçün yazıb, inteqrallasaq alarıq. (Nəzərə alaq ki, ideal qazlar üçün $p = \frac{nRT}{V}$).

Onda

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

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

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

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

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

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

$$H = U + pV$$

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

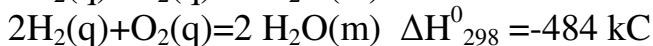
36. Termokimya. Hess qanunu.

Kimyəvi reaksiyalar istiliyin ayrılması və ya udulması ilə müşayət olunurlar. Reaksiya zamanı müşahidə olunan istilik miqdarına reaksiyanın istilik effekti deyilir. Adətən reaksiyanın istilik effekti dedikdə reaksiya tənliyində stexiometrik əmsallar qədər mol miqdarında götürülmüş maddələr reaksiyaya girdikdə müşahidə olunan istilik miqdarı nəzərdə tutulur. Reaksiyanın istilik effekti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiətindən başqa, onların aqreقات halından və xarici şəraitdən də asılıdır. Ona görə də istilik effekti göstərildikdə bunlar da nəzərə alınmalıdır. İstilik effektinin göstərilməsinin iki üsulu mövcuddur:

1. Termokimyəvi
2. Termodinamiki

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

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



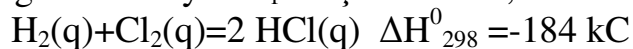
ΔH_{298}^0 prosesin 298 K-də, atmosfer təzyiqində getdiyini göstərir. Qeyd edək ki, verilmiş bu reaksiyaların istilik effektlərinin fərqi 88 kC-dur ki, bu da 2 mol suyu maye halından qaz halına keçirmək üçün sərf olunan istilidir.



Termokimyada əmələ gəlmə və yanma istilikləri mühüm əhəmiyyətə malikdir.

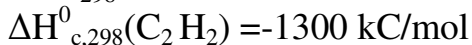
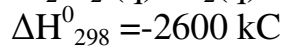
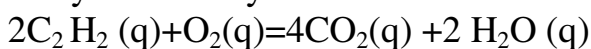
Verilmiş şəraitdə bəsit maddələrdən 1 mol mürəkkəb maddə əmələ gəldikdə müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **əmələ gəlmə istiliyi** deyilir. Hər hansı bir element bir neçə allotropik modifikasiya əmələ gətirirsə, verilmiş şəraitdə davamlı modifikasiya götürülür. Məs., karbon üçün qrafit,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

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



Bu tənliyə görə $\Delta H_{f, 298}^0(\text{HCl}) = -92 \text{ kC/mol}$ 298 temperaturu, o-prosesin 1 atmosfer təzyiqində getməsinə göstərir.

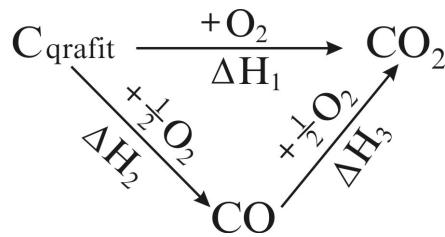
1 mol maddə O_2 -də yanarkən müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **yanma istiliyi** deyilir. Bu zaman nəzərdə tutulur ki, maddənin tərkibində olan elementlər yüksək oksidləşmə dərəcəsinə oksidləşirlər. Əks halda alınan məhsullar göstərməlidir. Adətən nəzərdə tutulur ki, yanma zamanı CO_2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



İndeksdəki c-yanma istiliyini göstərir.

Reaksiyalar adətən sabit təzyiqlik və ya həcmdə aparılır. Reaksiyanın izoxor və izobar istilikləri arasındakı əlaqəni müəyyən edək. Bildiyimiz kimi $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ və ya $Q_p = Q_v + p\Delta V$. İdeal qazlar üçün $p\Delta V = \Delta nRT$, onda $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ alınır. Burada Δn - reaksiyası nəticəsində qaz mollarının sayının dəyişməsidir.

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



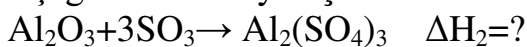
Qrafit karbon dioksiddə 2 cür oksidləşir. I halda qrafit 1 mol oksigenlə oksidləşərək karbon dioksiddə çevrilir. II halda oksidləşmə mərhələli gedir. Qrafit əvvəlcə karbon monoksiddə, sonra karbon dioksiddə oksidləşir. Hess qanununa görə hər 2 yolla oksidləşmə zamanı istilik effektləri bərabər olduğundan $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ olur.

Hess qanunundan aşağıdakı mühüm nəticələr çıxır:

1. Düz reaksiyanın istilik effekti ədədi qiymətə tərs reaksiyanın istilik effektinə bərabər olub, işarəcə əksdir.
2. Reaksiyanın istilik effekti bərabərdir: məhsulların əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi, minus başlanğıc maddələrin əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi.

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

Aşağıdakı reaksiya üçün

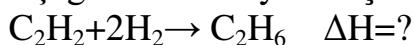


$$\Delta H_2 = \Delta H_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f(\text{SO}_3)]$$

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

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

Aşağıdakı reaksiyalar üçün ΔH aşağıdakına bərabərdir:



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

37. Termodinamikanın II qanunu. Entropiya.

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

Termodinamikanın II qanununu müxtəlif cür ifadə etmək olar.

1. İstilik özbaşına soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz (Klauzius).
2. Prosesin yeganə nəticəsi istiliyin işə çevrilməsi ola bilməz (Tomson).
3. II növ əbədi mühərrik, yəni qızdırıcıdan aldığı istiliyin bir hissəsini soyuducuya vermədən hamısını işə çevirən mühərrik mümkün deyildir (Ostvald).

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

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

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

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

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

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

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

olur.

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{T_1 - T_2}{T_1} &\geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} &\leq 0 \end{aligned} \quad (1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$\frac{\delta Q_{\text{dönər}}}{T} \geq \frac{\delta Q_{\text{dönməyən}}}{T}$ olduğuna görə aşağıdakı ifadələri yazı bilərik:

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

Buradan $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ifadəsini alırıq. Əgər sistem izolə olunmuşdursa, onda ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmur. $Q=0$. Nəticədə $dS \geq 0$ olur. Başqa sözlə

əgər proses dönərdirsə $dS=0$, proses dönməyəndirsə $dS>0$ olur. Yəni özbaşına gedən proseslər zamanı entropiya artır.

38. Məhlulların təsnifatı

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

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

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

I və III mərhələ endotermik, II mərhələ ekzotermikdir. Buna görə də mərhələlərin istilik effektlərinin qiymətindən asılı olaraq həllolma ekzotermik və ya endotermik

olur. Ancaq qeyd etmək lazımdır ki, istənilən həllolma zamanı entropiya dəyişikliyi $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ olur. Məs., NaCl-in həll olması endotermik prosesdir. $\Delta H > 0$. Ancaq, bu zaman $\Delta S > 0$ (sıfırdan çox böyükdür). Ona görə də

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

olur və sistem termodinamiki davamlı olur.

Termodinamiki baxımdan məhlulları 3 yerə bölmək olar:

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

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

$$V = V_1 + V_2 \text{ olur.}$$

39. İdeal məhlul. Raul qanunu.

Məhlulun ideal olması üçün məhlulu əmələgətirən A və B maddələrinin öz hissəcikləri, A və B hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi eyni olsun.

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

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

$$P_i = x_i P_i^0$$

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

$$P_1 = x_1 P_1^0$$

$x_1 = 1 - x_2$ olduğundan

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^0 \text{ olar.}$$

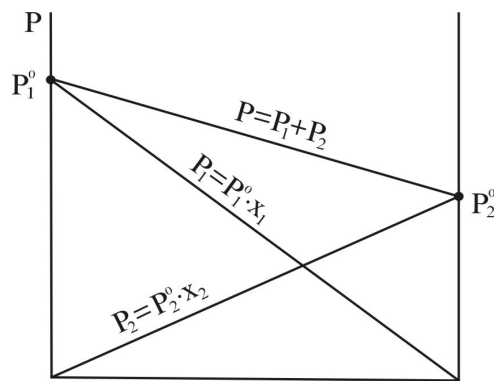
Buradan

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

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

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

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



Ümumi təzyiq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

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

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

Sonsuz duru məhlullarda həlledici Raul qanununa tabe olur, həll olan maddə Raul qanununa tabe olmur, Henri qanununa tabe olur. Bu qanuna görə həll olan maddənin məhlul üzərindəki doymuş buxar təzyiqi onun məhluldakı mol payı ilə düz mütənasibdir.

$$P_2 = k \cdot x_2$$

$$k \neq P_2^0$$

40. Real məhlullar

Qeyri-ideal məhlullar ideal məhlullardan 2 cür kənara çıxırlar.

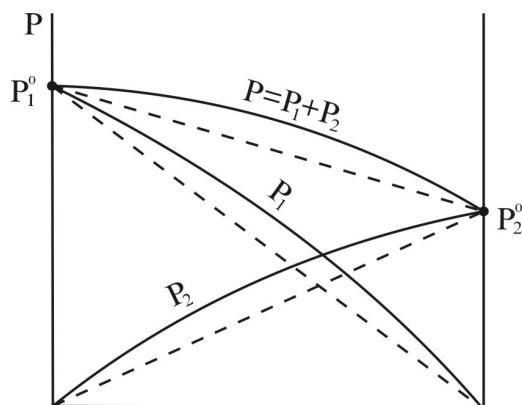
a) Müsbət kənaraçıxma

b) Mənfi kənaraçıxma

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

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

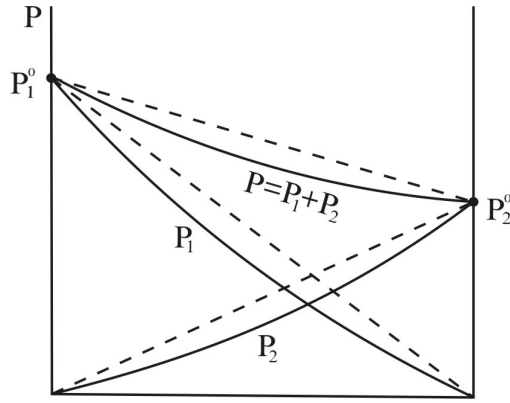
Nəticədə məhlullar üzərində doymuş buxar təzyiqi ideal məhlullara nəzərən daha böyük qiymətə malik olur və təzyiqin tərkibdən asılılıq diaqramlarında qabarıq əyrilər müşahidə olunur:



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

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

Bu halda təzyiqin tərkibdən asılılıq diaqramında çökük əyrilər müşahidə olunur.



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

$$\pi = cRT$$

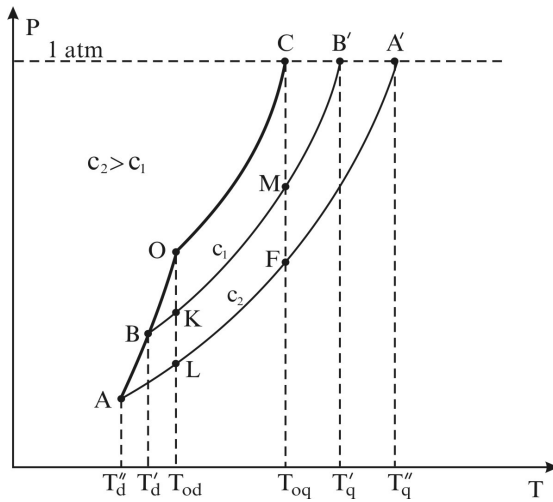
Osmos təzyiqi canlı orqanizmlərdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Canlı orqanizmlərdə toxumaların quruluşu, bitkilərdə turqor hadisəsi, bitkilərin gövdələrinin, yarpaqlarının quruluşu osmos təzyiqi ilə əlaqədardır. Bitkilərdə osmos təzyiqinin qiyməti 2-50 atmosfer, bəzi səhra bitkilərində 100 atm-ə qədər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

Bilirik ki, hər bir hüceyrə qılafla örtülmüşdür. Qılaf yarımkeçirici xassəyə malikdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığına bərabər olan məhlula salsaq, onda hüceyrənin quruluşunda dəyişiklik baş verməyəcəkdir. Bu cür məhlullara **izotonik məhlullar** deyilir. Əgər hüceyrəni molyar qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlula salsaq, su molekullarının hüceyrədən məhlula keçidi daha yüksək olacaqdır. Nəticədə hüceyrə büzüləcəkdir, **plazmoliz** baş verəcəkdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından az olan məhlula salsaq, məhluldan hüceyrəyə keçən su molekullarının sayı çox olduğundan hüceyrə şişəcəkdir. Bəzi hallarda hüceyrə partlaya bilər. Bu **osmos şoku** adlanır. Bu cür məhlullar **hipotonik məhlullar** adlanır. Qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlullar **hipertonik məhlullar** adlanır.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

λ -xüsusi qaynama istiliyidir,

m -molyal qatılıqdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulların kolliqativ xassələri yuxarıda göstərildiyi kimi miqdarı ifadə edildikdə göstərilən tənliklər qeyri-elektrolit məhlulları üçün ödənilir. Elektrolit məhlulları üçün təcrübi müşahidə olunan qiymətlər hesablanmış qiymətlərdən böyük olur. Həm qeyri-elektrolit, həm də

elektrolit məhlulları üçün tənliyin formasını eyni saxlamaq üçün Vant-Hoff elektrolit məhlulları üçün tənliklərə izotonik əmsal i -nin daxil edilməsini təklif etmişdir. Elektrolit məhlullar üçün yuxarıda göstərdiyimiz tənliklər aşağıdakı kimi yazılır:

$$\pi = i c R T$$

$$\Delta T_d = i K m \quad i > 1$$

$$\Delta T_q = i E m$$

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

α - elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi, ν - elektrolitin dissosiasiya etdiyi ionların sayıdır.

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

41. Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri

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

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

ilə işarə edək.

γ -reaksiya sürətinin temperatur əmsalıdır.

Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, temperaturu 10^0C artırıqda əksər reaksiyaların sürəti 2-4 dəfə artır. Yəni, $\gamma = 2 \div 4$.

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

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

Bu tənliyi bəzən aşağıdakı kimi də yazırlar:

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

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

Tənliyi loqarifmləyək:

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

Buradan görünür ki,

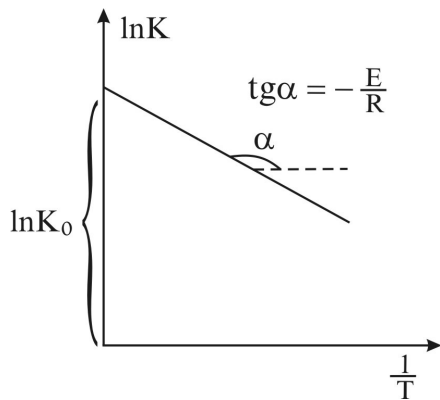
$$B = \ln k_0 \quad A = \frac{E}{R}$$

(1) tənliyindən görüldüyü kimi $\ln k$ $\frac{1}{T}$ -dən xətti asılıdır. Həmin asılılığın

qrafiki şəkildə göstərildiyi kimidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi

$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ -dir. Buradan aktivləşmə enerjisini tapmaq olar:

$$E = -R \operatorname{tg} \alpha$$



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

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

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

Bu tənlikləri bir-birindən çıxaraq

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

və ya

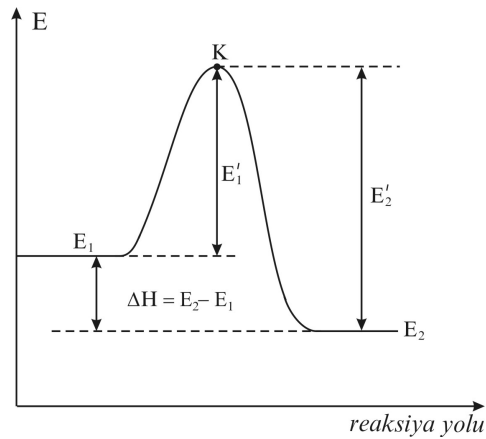
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$$

Buradan

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

42. Aktivləşmə enerjisi.

Aktivləşmə enerjisi molekullarının reaksiyaya daxil olması üçün lazım olan əlavə enerjidir. Onun mahiyyətini başa düşmək üçün reaksiyada iştirak edən molekulların enerjisinin reaksiya yolundan asılılığına baxaq.



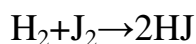
E_1 və E_2 başlanğıc maddə və məhsul molekullarının enerjiləridir. Ona görə də reaksiyanın istilik effekti

$$\Delta H = E_2 - E_1$$

olacaq. Şəkildən görüldüyü kimi, molekulların reaksiyaya daxil olması üçün onların halının enerjisinə malik olmalıdırlar. Buna görə də düz reaksiyanın getməsi üçün molekullar E_1 və əks reaksiyanın getməsi üçün E_2 əlavə enerjisinə malik olmalıdırlar. E_1 və E_2 düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjisi adlanır. Aktivləşmə enerjisi molekulların parçalanma enerjisindən kiçik olur, çünki molekulun reaksiyaya daxil olması üçün rabitələrin tam qırılmasına ehtiyac

yoxdur. Rabitələrin zəifləməsi molekulun reaksiyaya daxil olması üçün kifayət edir. Aktivləşmə enerjisinin mövcudluğunu aşağıdakı faktlar təsdiq edir:

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



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

1. Termodinamiki baxımdan mümkün olan reaksiyalar getməyə bilirlər. Məsələn: $\text{H}_2 + \text{O}_2$ qarışığından otaq temperaturunda suyun əmələgəlməsi reaksiyası üçün $\Delta G < 0$. Ancaq otaq temperaturunda bu reaksiya praktiki olaraq getmir.
2. Molekulların toqquşmaları sayı \sqrt{T} ilə reaksiyanın sürəti T^n -lə ($n > 1$) mütənasibdir.

43. Katalitik reaksiyalar

Kimyəvi reaksiyaları sürətləndirən, lakin reaksiyanın sonunda kimyəvi dəyişməz qalan maddələrə katalizatorlar deyilir.

Katalizatorların təsirindən reaksiya sürətinin artmasına kataliz deyilir. Homogen, heterogen və fermentativ kataliz fərqləndirilir.

Homogen katalizdə reaksiyada iştirak edən maddələr və katalizator eyni fazada yerləşirlər. Reaksiya reaksiya qabının bütün həcmində baş verir.

Heterogen katalizdə reaksiyada iştirak edən maddələr və katalizator müxtəlif fazalarda yerləşirlər. Reaksiya fazaların toxunma səthində baş verir.

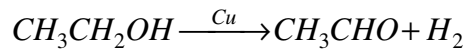
Fermentativ katalizdə katalizator rolunu zülal təbiətli irimolekullu maddələr oynayır. Fermentativ katalizə mikroheterogen kataliz də deyilir.

Katalitik reaksiyalar adi kimyəvi reaksiyalardan aşağıdakı xüsusiyyətlərinə görə fərqlənirlər:

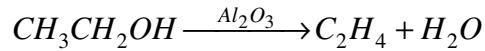
1. Katalizator kimyəvi tarazlığın yerini dəyişmir. Yalnız tarazlığın yaranma sürətini artırır. Çünki katalizator reaksiyanın istilik effektini dəyişmir.

Yalnız düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjilərini eyni qədər azaldır. Ona görə də düz və əks reaksiyalar eyni dərəcədə sürətlənilir. Nəticədə $\frac{k_1}{k_2} = const$ olur, (sabit qalır). Yəni tarazlıq sabiti dəyişmir.

2. Katalizatorlar seçici təsirə malikdirlər. Onlar mümkün reaksiyalardan yalnız birini sürətləndirirlər. Məsələn 300⁰C-də, etil spirti müxtəlif katalizatorların təsirindən 7 cür parçalana bilər. Bu şəraitdə mis katalizatoru yalnız dehidrogenləşmə reaksiyasını sürətləndirir.

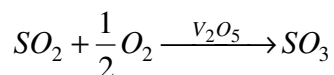


Al₂O₃ katalizatoru yalnız dehidratlaşma reaksiyasını sürətləndirir.



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

3. Homogen katalizdə reaksiyanın sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasibdir. Ümumiyyətlə istənilən katalizdə katalizatorların kiçik miqdarı reaksiyanın sürətlə getməsinə təmin edir. Adətən katalizatorların qarışığı bir katalizatora nisbətən daha yüksək aktivliyə malik olur.
4. Katalizatorun aktivliyi onun quruluşundan və mühitdə başqa maddələrin olmasından çox asılıdır. Məs, CuO-dan reduksiya olunmuş Cu yüksək katalitik aktivliyə malikdir. Elektrolitik çökdürülmüş Cu praktiki olaraq katalitik aktivliyə malik deyil. Bəzi hallarda müxtəlif maddələr katalizatorun aktivliyini artırır. Bu maddələrə promotorlar deyilir. Məsələn, NH₃-un sintezində Fe katalizatoru üçün K₂O promotordur. Bəzi maddələr katalizatorun aktivliyini azaldır. Bunlara katalitik zəhərlər deyilir. Məs:



reaksiyasında V_2O_5 katalizatoru üçün arsen və Hg birləşmələri katalitik zəhərlərdir.

44. Elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı

Elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\Lambda = \alpha f_{\Lambda} \Lambda^0$$

Burada α - dissosiasiya dərəcəsi, f_{Λ} -elektrik keçiriciliyi əmsəlidir:

$$f_{\Lambda} = \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0}$$

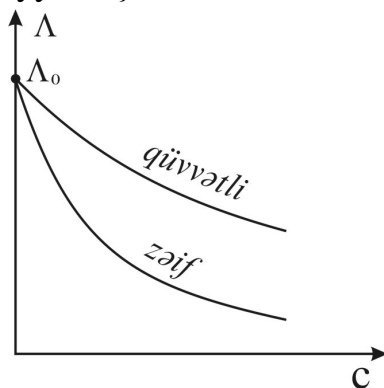
u_+, u_- verilmiş şəraitdəki mütləq sürətlər, u_+^0, u_-^0 isə sonsuz durulaşmadakı mütləq sürətlərdir. f_{Λ} ionlar arasındakı qarşılıqlı təsiri müəyyən edir. Aydındır ki, qarşılıqlı təsir böyük olduqca ionların mütləq sürətləri azalacaq və f_{Λ} kiçik olacaqdır.

Zəif elektrolit məhlullarında ionların qatılığı kiçikdir, ona görə də ionların qatılığının onların sürətinə təsirini nəzərə almamaq olar. Onda

$$u_+ + u_- \approx u_+^0 + u_-^0$$

Buradan $f_{\Lambda} = 1; \Lambda = \alpha \Lambda_0$ alınır. Yəni, zəif elektrolitlərin məhlullarında elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı elektrolitik dissosiasiya dərəcəsi ilə müəyyənləşir.

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha=1$ olduğundan $\Lambda = f_{\Lambda} \Lambda_0$ olur. Başqa sözlə qüvvətli elektrolit məhlulunda elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı ionların qarşılıqlı təsirlə müəyyənləşir.

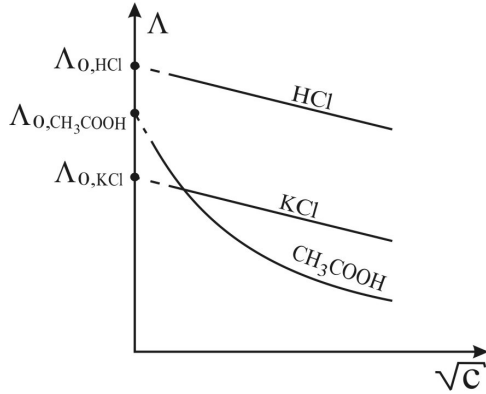


Müxtəlif elektrolitlər üçün molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı şəkildəki kimidir. Göründüyü kimi, qatılıq artdıqca Λ -nın azalması qüvvətli elektrolitlərə nisbətən zəif elektrolitlərdə daha kəskin olur. Bu onunla izah olunur ki, α qatılıq artdıqca f_{Λ} -dan daha kəskin azalır.

Molyar elektrik keçiriciliyinin \sqrt{c} -dən asılılığı daha maraqlıdır. Qüvvətli elektrolitlər üçün Kolrauşun kvadrat kök qanunu ödənilir:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (1)$$

Burada A -ionların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən sabitdir. Qüvvətli və zəif elektrolitlər üçün $\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığı şəkildə göstərildiyi kimidir.



Şəkildən görüldüyü kimi qüvvətli elektrolitlərin sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyini tapmaq üçün $\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığını $\sqrt{c} = 0$ qiymətinə ekstrapolyasiya etmək lazımdır. Zəif elektrolitlər üçün bu üsul yaramır. Bunlarda Λ_0 -ın qiymətini tapmaq üçün Kolrauşun sonsuz durulaşmada ionların bir-birindən asılı olmayaraq hərəkət etməsi qanunundan istifadə olunur:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_{0,+} + \nu_- \lambda_{0,-}$$

Kation və anionların sonsuz durulaşmada hərəkiliklərinin qiyməti məlumat kitabından götürülür. (1) tənliyindəki A sabiti ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində elektrik keçiriciliyinin azalmasını xarakterizə edir. Müasir təsəvvürlərə görə elektrik keçiriciliyinin azalmasının 2 əsas səbəbi vardır:

1. elektroforetik ləngitmə effekti
2. relaksasiya ləngitmə effekti

Hər 2 effekt ion ətrafında ion atmosferinin olması ilə əlaqədardır. İon atmosferinin yükü ədədi qiymətcə mərkəzi ionun yükünə bərabər olub, işarəcə əks olur.

Bildiyimiz kimi, məhlulda ionlar hidratlaşmışlar. Məhlul elektrik sahəsinə gətirildikdə kation və anionlar əks istiqamətdə hərəkət etməyə başlayırlar.

Beləliklə hər hansı bir ionun hərəkəti tərpənməz mühitdə deyil, əks istiqamətdə hərəkət edən mühitdə baş verir. Ona görə də əlavə sürtünmə qüvvəsi meydana çıxır. Bu elektroforetik sürtünmə qüvvəsi, bunun nəticəsində elektrik keçiriciliyinin azalması elektroforetik ləngitmə effekti adlanır.

Məhlulda ionlar hərəkət edərkən onların ilkin halda ətrafında olan ion atmosferi dağılır, son vəziyyətində ətrafında yeni ion atmosferi yaranır. Köhnə ion atmosferinin dağılması və yeni ion atmosferinin əmələ gəlməsi sürəti böyük olsa da, sonlu qiymətə malikdir. Ona görə də ion məhlulda hərəkət edərkən həmişə onun arxasında əks yüklü ionlar çoxluğu olur. Nəticədə ionun hərəkət sürəti azalır. Buna relaksasiya ləngitmə effekti deyilir.

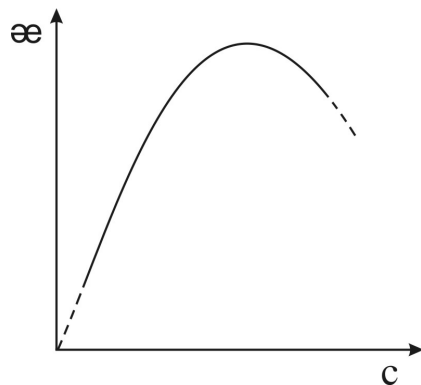
Qüvvətli elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığına baxaq. Bildiyimiz kimi

$$\kappa = \Lambda c$$

$$\Lambda = f_{\Lambda} \Lambda_0$$

$$\kappa = f_{\Lambda} \cdot c \cdot \Lambda_0$$

Qatılığın kiçik qiymətlərində $f_{\Lambda} \approx 1$ olduğundan κ c-dən xətti asılı olur. Qatılığın nisbətən böyük qiymətlərində f_{Λ} keçilir. Nəticədə xətti asılılıq pozulur. Qatılığın çox böyük qiymətlərində ionlar arasında qarışılıqlı təsir çox böyük olur. Bu zaman bəzən f_{Λ} -nin azalması, c-nin artmasından daha sürətli baş verdiyindən $\kappa = f(c)$ asılılığında maksimum müşahidə olunur. Şəkildə əksər qüvvətli elektrolitlər üçün κ -nın c-dən asılılığı verilmişdir.



45. Kolloid sistemlər

Kolloid kimya yüksək dispersliyə malik heterogen sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənir. Kolloid hissəciklər böyük xüsusi səthə malik olduqlarından kolloid sistemdə səth hadisəsi böyük rol oynayır.

Əgər hər hansı bir faza xırdalanmış şəkildə digər fazanın həcmində paylanarsa belə sistemlərə **dispers sistemlər** deyilir. Həcmdə paylanan faza **dispers faza**, həcmində paylanma baş verən faza **dispers mühit** adlanır. Dispers sistemlər dispersliyə görə fərqləndirilir:

$$D = \frac{1}{a} [m^{-1}]$$

a- hissəciklərin diametridir. Bəzən dispers sistemlər xüsusi səthlə xarakterizə olunurlar.

$$S_{xus} = \frac{S}{V}$$

Xüsusi səth hissəciyin səthinin sahəsinin onun həcminə olan nisbətidir. Aydınır ki, disperslik böyük olduqca xüsusi səth də böyük qiymətə malik olur.

Dispersliyə görə dispers sistemlər 3 yerə bölünürlər:

1. Kobud dispers sistemlər. Bu halda hissəciklərin ölçüsü $a > 10^{-7}$ m
2. Kolloid dispers sistemlər. Bu halda hissəciklərin ölçüsü $a = 10^{-7} \div 10^{-9}$ m
3. Molekulyar dispers sistemlər $a < 10^{-9}$ m

Kobud dispers sistemlər heterogendir, özbaşına əmələ gəlmirlər, termodinamiki davamsızdırlar. Heç bir süzgecdən keçmirlər, dializə uğramırlar, adi mikroskopla, bəzən gözlə də görünürlər. Molekulyar dispers sistemlər özbaşına əmələ gəlirlər, termodinamiki davamlıdırlar, dializə uğrayırlar. Ultramikroskopda hissəciklər görünür, bütün süzgeclərdən keçirlər. Bu sistemlər həqiqi məhlullar da adlanırlar. Onlar fiziki kimyada öyrənilir.

Kolloid sistemlər ultramikroheterogendir. Bu sistemlərdə hissəciklər adi mikroskopda görünmürlər, ultramikroskopda görünürlər. Adi süzgecdən keçirlər, ultrasüzgeclərdən keçmirlər. Termodinamiki davamsızdırlar, ancaq təbəqələşmə çox yavaş sürətlə baş verir. Kolloid sistemlərdə hissəciklər molekul, atom və ionlar

kompleksindən ibarət olur ki, bu da **mitsella** adlanır. Hissəcikləri davamlı etmək üçün sistemə stabilizator əlavə olunur. Stabilizator hissəciyin səthində adsorbsiya olunaraq onların bir-biri ilə birləşməsinin qarşısını alır. Məs., bitki yağı ilə suyu qarışdırıb çalxalasaq alınmış dispers sistem tezliklə təbəqələşəcəkdir. Ancaq bu sistemə 2%-li sabun məhlulu əlavə etsək və çalxalasaq, alınmış dispers sistem davamlı olacaqdır. Burada sabun stabilizator rolunu oynayır. Sabun molekulunun qeyri-polyar hissəsi yağ hissəciklərində həll olur. Polyar hissə suyun həcminə doğru yönəlir.

Dispers faza və mühitin aqreqat halına görə 8 cür dispers sistem fərqləndirilir. Qazın qazda dispers sistemi mümkün deyil. Çünki bu sistemlər həmişə homogendirlər.

Dispers faza və mühitin qarşılıqlı təsirinə görə liofil və liofob sistemlər fərqləndirilir. Liofil sistemlərdə dispers faza ilə mühit arasında qarşılıqlı təsir güclü olur. Buna misal olaraq zülalın suda məhlulunu göstərmək olar. Liofob sistemdə dispers faza ilə mühit arasında qarşılıqlı təsir zəif olur. Misal olaraq qızılın, kükürdün suda zollarını göstərmək olar (dispers faza bərk, dispers mühit maye olan kolloid sistemlər zollar adlanır).

Qeyd etmək lazımdır ki, irimolekullu birləşmələrin məhlulları termodinamiki davamlıdırlar, özbaşına əmələ gəlirlər, homogendirlər, lakin bunlara baxmayaraq bu məhlullar kolloid kimyada öyrənilir, çünki bu məhlullar molekulyar –kinetik xassələrinə görə kolloid məhlullara oxşayırlar. Kolloid sistemlər təbiətdə geniş yayılmışdır. Qan, onurğa beyni mayesi, seliklər, torpaq, çörək, əksər ərzaq məhsulları, bulanıq su və s. kolloid sistemlərdir.

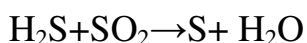
46. Kolloid sistemləri alınması və təmizlənməsi

Kolloid hissəciklərin ölçüsü kobud dispers və həqiqi məhlul hissəciklərinin ölçüləri arasında yerləşdiyindən kolloid sistemlərin alınmasının 2 ümumi üsulu vardır:

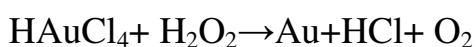
1. Kondensləşmə
2. Dispersləşmə

Kondensləşməni fiziki və kimyəvi yolla həyata keçirmək olar. Məs., su buxarı olan havanı soyutmaqla kolloid sistem-duman alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, kondensləşmə zamanı ilkin kondensləşmə mərkəzlərinin ölçüsü çox kiçik olduğundan xüsusi səthi çox böyük olur. Ona görə də bunların səth enerjisi böyük olduğundan həmin kondensləşmə mərkəzləri yox olurlar. Kondensləşmə mərkəzlərinin böyüməsi üçün məhlulun qatılığı doymuş məhlulun qatılığından böyük olmalıdır. Kondensləşmə mərkəzlərinin sayı çox, onların böyümə sürətləri kiçik olduqda kolloid sistemlər alınır. Kondensləşmə mərkəzlərinin sayı az, böyümə sürətləri böyük olduqca, çökmə və ya təbəqələşmə baş verir.

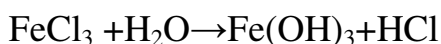
Müxtəlif kimyəvi üsullarla kolloid sistemlər almaq olar. Bu zaman elə reaksiya aparılır ki, dispers mühitdə həll olmayan faza alınsın. Məs, oksidləşmə reaksiyaları



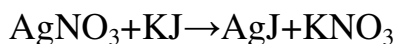
Reduksiya reaksiyaları



Hidroliz reaksiyaları



Mübadilə reaksiyaları



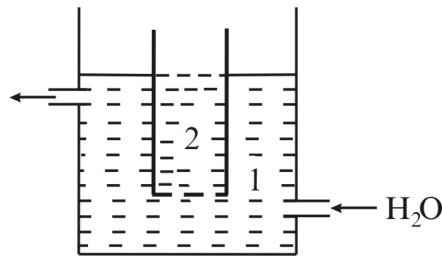
Kolloid sistemləri alarkən nəzərə almaq lazımdır ki, dispers fazanın çökməməsi üçün kondensləşmə mərkəzlərinin sayı çox, böyümə sürəti kiçik olmalıdır. Bunun üçün götürülən məhlulların qatılıqları kiçik olmalıdır. Məs., sonuncu reaksiyada AgNO_3 və KJ -in 0,1 M məhlullarını götürsək çöküntü

alınacaq. Əgər məhlulları 100 və 1000 dəfə durulaşdırsa, onda kolloid sistem alınacaqdır. Kolloid sistemin davamlı olması üçün sistemə stabilizator əlavə olunmalıdır. Sonuncu halda stabilizator rolunu reagentlərdən biri oynaya bilər. Əgər AgNO_3 -ü artıq götürsək, onda reaksiyadan sonra məhlulda Ag^+ ionları qalacaqdır. Ag^+ ionları AgJ aqreqatlarının səthində adsorbsiya alınaraq onlara «+» yük verir və onların birləşərək çökməsinin qarşısını alır.

Həlledicini dəyişməklə də həqiqi məhluldan kolloid məhlul almaq olar. Məs, S-ün spirtə məhlulunu damla-damla suya əlavə etsək S-ün suda kolloid məhlulunu alarıq.

Dispersləşmə üsulu. Müxtəlif üsullarla dispersləşmə mümkündür. Dispersləşməni mexaniki, fiziki, fiziki-kimyəvi üsullarla aparmaq olar. Mexaniki üsulda hissəciklər müxtəlif dəyirmanlarda xırdalanırlar. Kolloid sistemlər almaq üçün kürə dəyirmanlarından istifadə olunur. Fiziki üsullara misal olaraq sistemdən ultrasəs keçməsinə misal göstərmək olar. Mühitdən ultrasəs keçdikdə yerli sıxılma və genişlənmə baş verdiyindən hissəciklər xırdalanırlar. Fiziki-kimyəvi üsulla kolloid sistem alınmasına aşağıdakını misal göstərmək olar. Təzə çökdürülmüş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzərinə FeCl_3 məhlulu əlavə etsək kolloid məhlul alınar.

Müxtəlif üsullarla alınmış kolloid sistemlər bu və ya digər dərəcədə digər maddələrlə çirklənmiş olurlar. Kolloid sistemləri təmizləmək üçün dializdən və süzgəcləmədən istifadə olunur. Dializin mahiyyəti aşağıdakı şəkildə əks olunur.



(2) qabında kolloid məhlul, (1) qabında su yerləşdirilir. (2) qabının aşağı hissəsi yarımkeçirici xassəyə malikdir, kolloid hissəcikləri keçirmir, kiçik molekul və ionları keçirir. (1) qabından daim təmiz su axıdılır. Qarışıqlar adətən kiçik molekullu olduqlarına görə (2) qabından (1) qabına keçirlər və su ilə yuyulurlar. Dializin mənfi cəhəti odur ki, proses çox yavaş sürətlə gedir. Başa çatması üçün

həftələr, bəzən aylar lazımdır. Digər tərəfdən prosesin aparılması üçün çoxlu miqdarda su lazımdır. Dializi sürətləndirmək üçün elektrodializdən istifadə edirlər. Elektrodializator yarımqeçirici arakəsmələri olan 3 hissədən ibarətdir. Orta hissəyə təmizlənməyə kolloid məhlul tökülür. Kənarlarda katod və anod yerləşdirilir. Katod və anod təmiz su ilə yuyulur. Elektrodializ qısa müddətə (bir neçə dəqiqə və ya saat) başa çatır və həlledici sərfi azdır.

Süzgəcləməni aparmaq üçün ultrasüzgəcdən istifadə olunur. Bildiyimiz kimi kolloid hissəciklər ultrasüzgəcdən keçmirlər, kiçik molekul və ionlar ultrasüzgəcdən keçirlər. Ona görə də süzgəcləmə üsulu ilə kolloid sistemi təmizləmək olur. Süzgəcləməni sürətləndirmək üçün təzyiqlər fərqi tətbiq olunur, proses ya aşağı təzyiqdə, ya da təzyiq altında aparılır.

47. Koaqulyasiya

Kolloid sistemlər böyük səthə malik olduğundan səth enerjisini azaltmaq üçün birləşərək iri aqreqatlar əmələ gətirirlər. Bu proses koaqulyasiya adlanır.

Müxtəlif faktorların-temperaturun, uzunmüddətli dializin, elektrolitin, mexaniki təsirin, elektrik cərəyanının təsirindən və s. koaqulyasiya baş verir. Elektrolit təsirindən hidrofob zolların koaqulyasiya daha mühümdür və daha yaxşı öyrənilmişdir. Koaqulyasiyanın baş verməsi üçün elektrolitin kifayət edən minimal qatılığa **koaqulyasiya həddi** deyilir.

Müəyənləşdirilmişdir ki, yükü kolloid hissəciyin yükünün əksi olan ionlar koaqulyasiya törədirlər. Koaqulyator ionun yükü artdıqca onun koaqulyasiya edici təsiri çox sürətlə artır. (Şults-Gardi qaydası). Məs.: mənfi yüklənmiş As_2S_3 zoluna K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} kationlarının xloridləri ilə təsir etdikdə ionların koaqulyasiya hədlərinin nisbəti belə olur:

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (mmol/l)}.$$

Şults-Gardi qaydası təqribi xarakter daşıyır. Elektrolitin koaqulyasiyaedici təsiri yalnız ionların yükündən asılı deyil. İonun adsorbsiya qabiliyyəti yüksək olduqca koaqulyasiyaedici təsiri böyük olur. Məs: böyük ölçülü üzvi ionlar güclü

adsorbsiya olunduqlarından onların koagulyasiya həddi kiçik olur. (Koagulyasiya edici təsiri qüvvətli olur).

İonun hidratlaşması böyük olduqca koagulyasiya edici təsiri kiçik olur. Məs. Qələvi metal kationlarının koagulyasiya edici təsiri belə dəyişir: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Elektrolit qarışığı üçün 3 hal mümkündür.

1. Elektrolitlərin koagulyasiya edici təsiri cəmlənir
2. Elektrolit qarışığının təsiri təmiz elektrolitlərin təsirləri cəmindən kiçikdir. Bu, **ionların antaqonizmi** adlanır.
3. Elektrolit qarışığının təsiri təmiz elektrolitlərin təsirləri cəmindən böyükdür. Bu, **ionların sinergizmi** adlanır.

Müxtəlif hidrofob kolloidlərin qarışması da koagulyasiya doğurur. Bu, o halda olur ki, qarışan kolloid hissəciklərin yükləri müxtəlif olsun.

Verilmiş zol ona görə davamlıdır ki, onu təşkil edən kolloid hissəciklərin yükü eyni işarəlidir. Zol üzərinə elektrolit əlavə etdikdə diffuz təbəqədə olan əks ionlar adsorbsiya təbəqəsinə keçirlər. Nəticədə kolloid hissəciklər yükünü itirib neytrallaşır və birləşərək koagulyasiya edirlər.

48. Kolloid sistemlərdə optiki xassələr

Bildiyimiz kimi, işığın qarşısındakı maneələrin ölçüsü işığın dalğa uzunluğundan böyük olduqda işıq əks olunacaqdır. Əks olunma həndəsi optikanın qanunlarına tabe olur. Bu zaman daxili əks olunma və udulma da mümkündür. Əgər maneənin ölçüsü işığın yarım dalğa uzunluğundan kiçik olarsa, onda difraksiya yayılması baş verir. Bu zaman hər bir hissəcik intensivliyi daha kiçik olan işıqlanma mərkəzi rolunu oynayır. Kolloid hissəciklərin ölçüsü 1-100 nm, görünən işığın dalğa uzunluğu 380-760 nm olduğuna görə kolloid sistem üzərinə görünən işıq düşdükdə difraksiya yayılması baş verəcəkdir. Kolloid sistemlərin mühüm optiki xassələri opalessensiya, Tindal effekti və kolloid sistemin rəngləridir.

İşığın kiçik hissəciklər tərəfindən yayılması hadisəsi **opalessensiya** adlanır. Opalessensiya yalnız əks olunan işıqda, yəni yandan və qaranlıq fonda müşahidə olunur. Maye və qaz mühitlərində opalessensiya hadisəsi Tindal tərəfindən öyrənilmişdir.

Əgər bir stəkanda natrium xlorid məhlulu, digər stəkanda yumurta zülalı hidrozolu götürsək, onları fərqləndirmək çətindir. Hər iki maye rəngsizdir və şəffafdır.

Əgər bu məhlullara nazik işıq şüası salsaq NaCl məhlulunda heç nə müşahidə olunmur. Zülal hidrozolu məhlulunda yandan baxdıqda getdikcə böyüyən işıq konusu müşahidə edəcəyik. Bu Tindal effekti adlanır.

İşıqlanan konusa yan tərəfdən baxsaq bənövşəyi-göy rəngdə, keçən şüa istiqamətində baxsaq qırmızı-narıncı rəngdə görünəcək.

Bu hadisəni ilk dəfə Faradey müşahidə etmiş, Tindal ətraflı öyrənmişdir. Tindal effektinin izahını Reley vermişdir. Reley qanununa görə:

$$J_{\text{yay}} = k \frac{nV^2}{\lambda^4} J_0$$

J_{yay} - düşən şüaya perpendikulyar istiqamətdə yayılan şüanın intensivliyidir; k - dispers faza və dispers mühitin şüasındırma əmsalından asılı olan sabitdir; n - vahid həcmdə olan hissəciklərin sayı; V - bir hissəciyin həcmi; λ - düşən işıq dalğa uzunluğu; J_0 - düşən işıq intensivliyidir.

Göründüyü kimi, yayılan işıq intensivliyi düşən işıq dalğa uzunluğunun üstü 4-lə tərs mütənasibdir. Düşən işıq dalğa uzunluğu böyük olduqca yayılan işıq intensivliyi kiçik olacaq, dalğa uzunluğu kiçik olduqca yayılan işıq intensivliyi böyük olacaq. Ona görə də kolloid sistemin üzərinə görünən ağ işıq düşdükdə yayılan işıqda göy-bənövşəyi, keçən işıqda narıncı-qırmızı şüalar üstünlük təşkil edir. Çünki qırmızından bənövşəyiə doğru dalğa uzunluğu kiçilir. Reley qanununa əsaslanaraq səmanın mavi olmasını, günəş çıxanda və batanda qırmızı rəngdə olmasını izah etmək olar. Belə ki, biz səmanı yayılan işıqda, günəş çıxarkən və batarkən günəşi keçən işıqda müşahidə edirik. Qeyd etmək lazımdır ki, havanın mikro heterogen olması, yalnız havada müxtəlif tozların və

kondensləşmiş suyun nəticəsi deyil. Həmçinin fluktuasiya nəticəsində hava mikro heterogen olur.

49. Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri

Kolloid və həqiqi məhlulların molekulyar-kinetik xassələri eyni təbiətlidir.

Broun hərəkəti. Broun hərəkətini ilk dəfə botanik Broun müşahidə edib. Əvvəllər belə hesab edirdilər ki, Broun hərəkətinə yalnız canlı orqanizmlər məruz qalırlar. Sonradan müəyyənləşdi ki, ölçüsü $5 \cdot 10^{-6}$ m-dən kiçik olan canlı və cansız hissəciklər Broun hərəkətinə məruz qalırlar. Məhlulda dispers faza hissəcikləri dispers mühit molekulları ilə toqquşmalara məruz qalırlar. 1 saniyədə baş verən toqquşmaların sayı 10^{20} ilə müəyyənləşir. Hissəciyin ölçüsü böyük olduqda ona müxtəlif tərəflərdən edilmiş zərbələr bir-birini kompensə edir və nəticədə hissəciklər yerini dəyişmir. Hissəciyin ölçüsü $5 \cdot 10^{-6}$ m-dən kiçik olduqda hissəciyə müxtəlif tərəflərdən edilmiş zərbələr kompensə olunmadıqlarından hissəcik yerdəyişmə edir. Bu hissəciklər 1 saniyədə $\sim 10^7$ yerdəyişmə edirlər. Lakin, insan gözü 1 saniyədə maksimum 10 makro yerdəyişmə müşahidə edə bilər. Ona görə də Broun hərəkətində orta kvadratik yerdəyişmə öyrənilir. Orta kvadratik yerdəyişmə

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt$$

Düsturu ilə müəyyənləşir. D -dispers hissəciklərin ölçüsü, dispers mühitin özlülüyü və temperaturdan asılı olub, diffuziya əmsalı adlanır; t -zamandır.

Müəyyənləşdirilmişdir ki,

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

η - dispers mühitin özlülüyü; r - sferik formalı dispers hissəciklərin radiusudur.

Bunu yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaq:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta r}}$$

Bu tənliyə əsaslanaraq Avogadro ədədini təyin etmək olar. Bu üsulla təyin edilmiş Avogadro ədədi yüksək dəqiqliyə malikdir.

Diffuziya. Bildiyimiz kimi, eyni bir maddənin müxtəlif qatılıqlı məhlulları təmasda olduqda məhlullarda həll olan maddənin qatılıqları bərabərləşir. Həll olan maddənin qatılıqlı böyük olan məhluldan qatılıqlı kiçik olan məhlula keçməsinə diffuziya deyilir. Diffuziya sürəti Fikin qanununa müəyyənləşir. Fikin I qanununa görə diffuziya sürəti diffuziya baş verən səthin sahəsi və qatılıq qradienti ilə düz mütənəsbdir:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

S - diffuziya baş verən səthin sahəsidir; $dm - dt$ müddətində bu səthdən keçən maddə kütləsidir; $dc-dx$ məsafəsində qatılığın dəyişməsidir. Diffuziya nəticəsində hissəciklər qatılıq böyük olan hissədən qatılıq kiçik olan hissəyə doğru hərəkət etdiyindən $\frac{dc}{dx} < 0$ olur. Ona görə də tənlikdə «-» işarəsi yazılır.

Diffuziya nəticəsində qatılıq zamandan asılı olaraq dəyişir. Bu dəyişmə Fikin II qanunu ilə müəyyənləşir:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Diffuziyanın əksi olan proses də mümkündür. Bu, **fluktuasiya** adlanır. **Fluktuasiya** qatılığın, sıxlığın və digər fiziki kəmiyyətlərin orta qiymətdən kənara çıxmasıdır. Əgər orta hesabla 1000 mkm^3 -də iki hissəciyi olan hidrozolu götürüb onu ultramikroskopda müşahidə etsək, onda bu həcmdə hissəciklərin sayının 0-dan 7-ug qədər dəyişməsinə müşahidə edə bilərik. Yəni kiçik həcmdə qatılıq orta qiymətdən kənara çıxma bilər. Bildiyimiz kimi, termodinamikanın II qanununa görə izob edilmiş makrosistemlərdə yalnız özbaşına gedən proseslər mümkündür. Mikrosistemlərdə özbaşına getməyən proseslərin baş verməsi termodinamikanın II qanununun statistik xarakter daşdığını göstərir. Belə ki, həcmi 1000 mkm^3 -dən milyon dəfələrlə böyük olan sistemlərdə kolloid hissəciklərin sayının orta qiymətdən kənara çıxmadığını müşahidə edəcəyik.

Sedimentasiya. Əgər dispers fazanın sıxlığı dispers mühitin sıxlığından böyük olarsa, onda dispers faza hissəciklərinin aşağıya doğru hərəkətini müşahidə edəcəyik. Bu hadisə sedimentasiya adlanır. Əgər məhlulun həcmində dispers faza hissəciklərinin paylanması bərabərdirsə onda sedimentasiya sürəti aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$V_{sed} = \frac{2r^2(p - p_0)g}{9\eta}$$

Burada r -hissəciklərin radiusu (əgər hissəciklər kürə-şəkillidirsə); p və p_0 dispers faza və dispers mühitin sıxlığı; η - dispers mühitin özlülüyü; g - sərbəst-düşmə təcildir.

Kolloid sistemlərdə sedimentasiya sürəti böyük olmur. Sedimentasiyanı sürətləndirmək üçün ultra sentrifuqadan istifadə olunur. Ultra sentrifuqalarda fırlanma sürəti çox böyük olduğundan mərkəzdənqaçma qüvvəsi yerin cazibə qüvvəsindən $\sim 10^6$ dəfə böyük olur, nəticədə sedimentasiya yüksək sürətlə baş verir.

Dispers faza hissəcikləri hündürlüyə görə bərabər paylanmış məhlulda sedimentasiya nəticəsində hissəciklər aşağıya doğru hərəkət edəcəkdir. Nəticədə hissəciklərin qatılığı yuxarıda az, aşağıda çox olacaqdır. Diffuziya nəticəsində hissəciklər aşağıdan yuxarıya doğru hərəkət edəcəklər. Elə bir an gəlib çatacaq ki, sedimentasiya sürəti diffuziya sürəti-nə bərabər olacaq. Bu hala **sedimentasiya tarazlığı** deyilir. Sedimentasiya tarazlığı halında hündürlük ədədi silsilə üzrə dəyişdikdə hissəciklərin sayı həndəsi silsilə üzrə dəyişir. Tarazlıq halı aşağıdakı düsturla müəyyənləşir:

$$h = \frac{RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{Mg}$$

C_1 - verilmiş hündürlükdə hissəciklərin qatılığı, C_2 - h hündürlükdə hissəciklərin qatılığı; M - hissəciyin nisbi kütləsidir.

Osmos təzyiqi. Həqiqi məhlullar kimi kolloid məhlula da kolliqativ xassələrə malikdirlər. Bu xassələrə misal olaraq doymuş buxar təzyiqinin məhlul üzərində azalmasını, məhlulun qaynama temperaturunun artmasını, donma temperaturunun azalmasını, osmos təzyiqini misal göstərmək olar. Eyni analitik qatılıqlı kolloid məhlullarda hissəciklərin vahid həcmdəki sayları həqiqi məhlula nisbətən az olduğundan kolloid məhlullarda uyğun kəmiyyətin qiyməti xeyli kiçik olur. Məs, saxaroza və qızıl hidrozolunun qatılığı 10q/l olan məhlulları üçün Osmos təzyiqinin qiyməti 7250 Pa və 45 Pa-dır.

Bildiyimiz kimi Osmos təzyiqi aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$\pi V = \nu RT$$

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

Olduğundan

$$\pi = \frac{N}{V} \cdot \frac{RT}{N_A} \quad \text{olar.}$$

Gördüyümüz kimi, Osmos təzyiqi vahid həcmdə olan hissəciklərin sayı ilə düz mütənasibdir. Məhlulun osmos təzyiqi ilə sistemin dispersliyi arasındakı əlaqəni müəyyənləşdirək. Həcmələri eyni olan məhlulda eyni maddənin eyni kütləsinin paylandığı nəzərə alaraq. Qəbul edək ki, I məhlul-da dispers faza hissəciklərinin radiusu r_1 , II məhlulda r_2 -dir. Bildiyimiz kimi

$$m = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho N_1$$

$$m = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho N_2$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

alırıq. Buna görə də məhlulların Osmos təzyiqi üçün aşağıdakı tənlikləri yazmaq bilirik:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

Burada D – disperslikdir.

$$D = \frac{1}{r}$$

Göründüyü kimi, osmos təzyiqlərinin nisbəti dispersliklərin kübləri nisbəti kimi olur.

50. Adsorbsiya və desorbsiya

Sistemin ümumi enerjisi onun həcmi və səthi enerjilərinin cəminə bərabərdir. Xüsusi səthi kiçik olan sistemlərdə səth enerjisi kiçik olduğundan çox vaxt onu nəzərə almırıq. Yüksək dispersliyə malik sistemlərdə xüsusi səth böyük qiy-mətə malik olduğuna görə bu sistemlərdə səth enerjisi böyük olur və bu sistemlərdə səth hadisələri böyük rol oynayır. Səth enerjisi səthin sahəsi ilə səthi gərilmə əmsalının hasilinə bərabərdir:

$$E = \sigma s$$

(enerji ekstensiv (s) və intensiv (σ) kəmiyyətlərin hasilinə bərabərdir).

Termodinamikanın II qanununa görə sistemdə enerjinin azalması ilə baş verən proseslər özbaşına gedirlər. Verilmiş tənliyi nəzərə alsaq deyə bilərik ki, kolloid sistemlər səth enerjisini 2 üsulla azalda bilərlər:

1. Hissəciklər birləşərək iriləşirlər və xüsusi səthləri kiçilir. Nəticədə səth enerjisi azalır.

2. Səthi gərilmənin qiymətini azaldırlar. Bunun üçün onlar öz səthlərində həll olmuş maddə molekullarını, ionları və ya qaz molekullarını tutub saxlayırlar. Bu hadisə sorbsiya adlanır.

Səthində sorbsiya baş verən maddələrə sorbent, sorbsiya olunan maddələrə sorbtiv deyilir. Sorbsiya olunan molekullar səthdən qopa bilirlər. Dərinliyinə görə sorbsiya 2 yerə bölünür:

1. Fiziki sorbsiya
2. Xemosorbsiya (kimyəvi sorbsiya)

Fiziki sorbsiyada sorbent və sorbtiv arasındakı qarşılıq təsir molekullararası fiziki qüvvələr hesabına yaranır. Ona görə də desorbsiya zamanı təmiz sorbtiv molekulları ayrılır.

Xemosorbsiya zamanı sorbent və sorbtiv arasında zəif də olsa kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir. Desorbsiya zamanı sorbtiv molekulları ilə yanaşı həmçinin sorbent və sorbtivin qarşılıqlı təsir məhsulları da desorbsiya olunur. Məs., aktiv

kömürdə O_2 adsorbsiya olunduqda desorbsiya zamanı kömür səthindən yalnız O_2 molekulları deyil, həm də CO, CO_2 molekulları da desorbsiya olunurlar.

Miqdari olaraq sorbsiya r (böyük qamma) ilə ifadə olunur. Tsorbentin vahid səthində sorbsiya olunan sorbtiv molekullarının miqdarıdır. Praktikada sorbentin səthinin sahəsini təyin etmək çətinlik törədir. Mas, 1 q. aktiv kömürün səthinin sahəsi 300-1000 m² olur. Buna görə də çox vaxt sorbsiya ədədi qiymətə sorbentin vahid kütləsi tərəfin-dən sorbsiya olunan sorbtiv molekullarının miqdarı ilə müəyyənləşir.

$$A = \frac{x}{m}$$

x- sorbtivin miqdarı; m- sorbentin kütləsi.

A və Q arasında asılılıq belədir: $A = QS_0$ S_0 -sorbentin xüsusi səthidir. Ümumi halda Q temperatur və təzyiğin və ya qatılığın funksiyasıdır. A isə bunlardan əlavə olaraq xüsusi səthin də funksiyasıdır. Ümumi halda sorbsiya aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

1. Sorbsiya dönən prosesdir. Sorbsiya ilə yanaşı desorbsiya da baş verir.
2. Sorbsiya ekzotermik prosesdir. Aydındır ki, desorbsiya endotermik prosesdir. Ona görə də yüksək dərəcədə sorbsiya aşağı temperaturlarda mümkün olacaq.
3. Sorbsiya kiçik aktivləşmə enerjisinə malikdir. Fiziki sorbsiyada onun qiyməti 8-32 kC/mol, xemosorbsiyada 40-120 kC/mol-dur. Aktivləşmə enerjisi kiçik qiymətə malik olduğuna görə sorbsiya yüksək sürətlə baş verir.
4. Sorbsiya seçicidir. Sorbent öz səthində bəzi molekulları sorbsiya etdiyi halda digərlərini tutub saxlamır. Məs, aktiv kömür xlor və NH_3 molekullarını sorbsiya etdiyi halda CO molekullarını sorbsiya etmir. Ona görə də yanğın zamanı aktiv kömürlü əleyhqazdan istifadə etmək olmaz.

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya bərk-qaz sərhəd-dindəki adsorbsiyadan müəyyən xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Mayədə səthi gəərilməni daha asan ölçmək olur. Mayenin səthi bircinslidir, onun istənilən nöqtəsində adsorbsiya baş verə bilər. Adsorbiv

molekulları maye səthində sərbəst hərəkət edə bilirlər. Həmçinin, maye səthinin sahəsini asanlıqla ölçmək olar.

Mayelərdə müxtəlif maddələrin həll olması mayelərdə səthi gərilmənin qiymətinə müxtəlif cür təsir edir:

1. Səthi gərilmənin qiymətini artırır. Belə maddəbrə **səthi inaktiv** maddələr deyilir. Bu maddələr səthi gərilməni artırıdqlarına görə səth enerjisini də artıracaqlar. Termodinamikanın II qanununa görə bu maddələrin səthdəki qatılığı həcmdəki qatılığından kiçik olacaq. Bu maddələrə misal olaraq qeyri-üzvi elektrolitləri və üzvi kiçik molekullu maddələri göstərmək olar. Bunlar üçün ümumi cəhət odur ki, onlar həlledicidə yaxşı həll olurlar və onların səthi gərilməsinin qiyməti həlledicinin səthi gərilməsinin qiymətindən böyük olur.

2. Bəzi maddələrin həll olması səthi gərilmənin qiymətini dəyişmir. Bu maddələrin həlledici həcmində və səthində qatılığı təqribən bərabər olur. Məs., saxarozanın suda məhlulu.

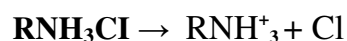
3. Bəzi maddələrin həll olması səthi gərilmənin qiymətini azaldır. Bu maddələr həlledicidə pis həll olurlar və həll olan maddələrin səthi gərilməsindən qiyməti həlledicinin səthi gərilməsindən kiçik olur. Termodinamikanın II qanununa görə bu cür maddələr sistemin ümumi enerjisini azaltmaq üçün səthdə toplanacaqdır. Belə maddələrə səthi aktiv **maddələr** deyilir. Səthi aktiv maddələr 2 hissədən ibarət olur: liofil və liofob.

Liofil hissə həlledicidə həll olduğuna görə həllediciyə doğru yönəlir. Liofob hissə həlledicidə həll olmadığına görə qaz fazaya yönəlir. Liofil qruplara misal olaraq $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{ON}$ qruplarını misal göstərmək olar. Liofob hissə adətən karbohidrogen radikalından ibarət olur. Səthi aktiv maddələr molekulyar və ionogen olurlar.

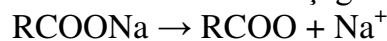
İonogen maddəbr kationa aktiv və aniona aktiv olurlar.

Molekulyar səthi aktiv maddələrə misal üzvi turşuları göstərmək olar. Bildiyimiz kimi, normal quruluşlu bir əsaslı turşularda suda həll olma molyar kütlə artdıqca azalır. Məs, qarışqa, sirkə turşuları suda çox yaxşı, valerian turşusu pis həll olur, kapron turşusu çox pis həll olur. Məlumdur ki, bu turşuların sulu məhlullarında turşuda karbohidrogen radikalı CH_2 qədər artdıqda adsorbsiya 3,2 dəfə artır (Traube qaydası).

Kationa aktiv maddələrə misal olaraq aminlərin duz-larını göstərmək olar. Onlar suda aşağıdakı kimi dissosiasiya edirlər:



Səthi aktivliyə kation malik olur. Aniona aktiv maddələrə misal olaraq sabunlan, sintetik yuyucu vasitələri göstərmək olar. Onlar aşağıdakı kimi dissosiasiya edirlər:



Səthi aktiv anion olur.

Adsorbsiya, səthi gərilmə və qatılıq arasında əlaqə Gibbs tənliyi ilə müəyyənləşir:

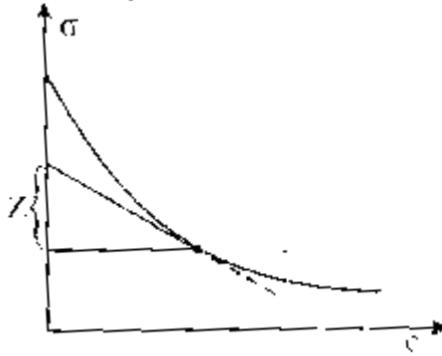
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

Əgər

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0 \qquad \frac{d\sigma}{dc} < 0$$

Olarsa, $Q > 0$ olur. Yəni, maddənin həll olması σ -nın qiymətini azaldırsa, onda səthdə maddənin qatılığı həcmə nəzərən böyük olur.

Əgər $-\frac{d\sigma}{dc} < 0$ olarsa, $Q < 0$ olar. Başqa sözlə həllolma σ -nın qiymətini artırarsa, onda səthə nəzərən həcmdə maddənin qatılığı daha böyük olur.



Səthi gərilmənin qatılıqdan asılılıq əyrilərinə əsasən adsorbsiyanın qiymətini hesablamaq mümkün olur. Bu aşağıdakı kimi edilir $\sigma = f(c)$ əyrisinə verilmiş qatılıqda toxunan çəkilir. Həmin nöqtədə absis oxuna paralel də çəkilir. Toxunan və paralelin ordinat oxundan kəsdiyi parça z ilə işarə olunur.

$$\frac{z}{c} = - \frac{d\sigma}{dc} \quad z = -c \frac{d\sigma}{dc}$$

Bu qiyməti (1) tənliyində yazmaq. Onda

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (2)$$

alırıq və z -in tapılmış qiymətinə əsasən verilmiş qatılıqda Q -nin qiymətini hesablamaq olar. Nəticədə $Q=f(c)$ asılılığı qurulur.

Bərk maddə-maye sərhəddində adsorbsiya.

Həll olmuş maddələrin bərk maddə səthində adsorbsiyası maye səthində adsorbsiyadan xeyli mürəkkəbdir. Bərk maddə - məhlul sərhəddində molekulyar adsorbsiya və ion adsorbsiyası fərqləndirilir.

Məhlullardan molekulyar adsorbsiya. Bu halda bərk cisim adsorbativ molekullarını adsorbsiya edir. Məhluldan adsorbsiya zamanı həll olan maddə molekulları ilə yanaşı həlledici molekulları da adsorbsiya olunurlar. Bərk adsorbentin adsorbsiya etdiyi bu və ya digər molekulların miqdarı onların adsorbsiya olunmaq qabiliyyətindən əlavə həmçinin həll olan maddənin qatılığından asılıdır. Təcrübələr göstərir ki, kiçik qatılıqlarda həll olan maddə molekullarını, böyük qatılıqlarda həlledici molekullarının adsorbsiyası üstünlük təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrofil maddələr (silikagel, gil) səthi aktiv maddələri qeyri-polyar və ya zəif polyar həlledicilərdən yaxşı adsorbsiya edirlər. Qeri-polyar hidrofob maddələr (kömür, qrafit, talk, parafin) əksinə səthi aktiv maddələri polyar həlledicilərdən (məs., su) yaxşı adsorbsiya edirlər.

Bərk adsorbentdə adsorbsiyanın üç halı mümkündür:

1. Müsbət, bu halda adsorbent səthində həllediciyə pəzərənlə həll olan maddə daha çox miqdarda adsorbsiya olunur;

2. **Mənfi**, həlledici həllolan maddəyə nəzərən daha çox miqdarda adsorbsiya olunur;

3. **Adsorbsiya yoxdur**, həll olan maddənin qatılığı adsorbent səthində və məhlulun həcmində eyni olur. Müsbət adsorbsiya daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Adsorbsiyanın sürəti özlüyündə ümumiyyətlə böyükdür. Ancaq bərk adsorbent səthində adsorbsiya, adətən həll olan maddə molekullarının diffuziya sürəti ilə limitlənir. Ona görə də kiçik məsaməli adsorbentlərdə (məs., kömür) adsorbsiya tarazlığının yaranmasını sürətləndirmək üçün qarışdırma və çalxalamadan istifadə edirlər.

Həll olan maddənin adsorbsiyası onun öz təbiətindən başqa adsorbent və həlledicinin də təbiətindən asılıdır. Adsorbsiyanın adsorbent və həlledicinin təbiətindən asılılığına baxaq. Bu halda islatma böyük rol oynayır. Əgər bərk maddənin səthində su damlası yayılırsa (bərk maddə - su bucağı itidir), deməli su bu səthi isladır. Əgər su damlası bərk səth-də kürə halında qalarsa (bərk maddə - su bucağı kordur), su bərk səthi islatmır. Rebinderə görə su ilə yaxşı islanan bərk səthlər hidrofil, islanmayanlar hidrofob adlanırlar.

Bərk adsorbentlərdə həll olan maddələrin adsorbsiyası bir ümumi qaydaya tabedir: **həlledici bərk adsorbent səthini yaxşı isladarsa, bu həlledicidən həll olan maddə molekullarının adsorbent səthinə adsorbsiyası az olur; əksinə həlledici bərk səthi pis isladarsa, həll olan maddə molekullarının bərk səthdə adsorbsiyası böyük olur.**

Adsorbentin səthinin təbiətini dəyişmək olar. Hidrofil səthi hidrofob, hidrofob səthi hidrofil etmək olar.

Elektrolitlərin adsorbsiyası. Molekulyar maddələrdən fərqli olaraq qüvvətli elektrolitlər ion formasında adsorbsiya olunurlar. İon adsorbsiyası əsasən iki mexanizmlə baş verir:

1. **İondəyişmə adsorbsiyası;**

2. **Kristalda ionların seçici adsorbsiyası.**

Nəzər iki halda adsorbsiya bərk-maye sərhəddində iqiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bərk adsorbent elektrolit məhlulu ilə təmasda olduqda, ya kristalda ionların adsorbsiyası hesabına, ya da bərk maddənin səthindən dissosiasiya nəticəsində iqiqat elektrik təbəqəsi yaranır.

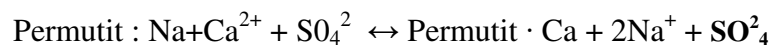
İondəyişmə adsorbsiyasında məhlulda olan elektrolitin ionlarından birinin seçici udulması adsorbent səthindən həmin yüklü digər ionun sıxışdırılıb çıxarılması ilə müşayiət olunur. İonların mübadiləsi ekvivalent miqdarda baş verdiyindən fazalar sərhəddində elektro neytrallıq **pozulmur**. Təcrübələr göstərir ki, iondəyişmə adsorbsiyası adı **adsorbsiyadan** yavaş sürətlə gedir və bu adsorbsiyaya **xemosorbsiya** prosesi kimi baxmaq olar.

Əgər iondəyişmə adsorbsiyasında adsorbent **udulan** ionun əvəzinə məhlula hidrogen və ya hidroksid ionu verirsə, belə adsorbsiya hidrolitik adlanır. Məs., kömürdə qeyri-üzvi neytral duzların (NaCl, KCl, **KNO₃**) adsorbsiyası qələviləşməklə müşayiət olunur, məhlula ON- ionları verilir.

Hidrolitik adsorbsiya torpaqda böyük rol oynayır. Torpaqda mübadilə adsorbsiyasının daşıyıcıları suda həll olmayan alüminosilikat, üzvi və üzvi-mineral birləşmələrin qarışıqlarından ibarət yüksək dispersiyə malik komplekslərdir. Bu mübadilə prosesində yalnız kationlar iştirak edir. Kationun valenti böyük olduqca (valentlik eyni olduqda atom kütləsi böyük olduqca) mübadilə qabiliyyəti də böyük olur. Mübadilə tam ekvivalent miqdarda baş verir.

İondəyişmə adsorbsiyasına aid misallara baxaq.

Texniki suyun codluğunu aradan qaldırmaq üçün (suya codluğu kalsium və maqnezium ionları verirlər) texnikada təbii silikatlardan (seolit, qlaukonit) və ya süni qələvi metal alüminosilikatlarından (məs. permutit) istifadə edilir. Permutitin mübadilə təsirini belə təsvir etmək olar:

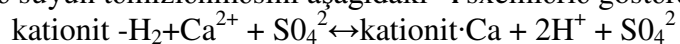


Permutitin tətbiqi suyun codluğunu azaldır, ancaq suyu digər ionlardan təmizləyir. Suyun kənar ionlardan praktiki tam təmizlənməsi iondəyişdirici qətranlar tətbiq etməklə mümkündür. Turşu xassəli qətranlar (ionitlər) məhluldan yalnız kationları adsorbsiya edib, əvəzinə məhlula

hidrogen ionu verirlər. Belə adsorbentlər kationitlər adlanırlar. Əsasi xassəli ionitlər (anionitlər) məhluldan yalnız anion adsorbsiya edirlər, əvəzinə məhlula hidroksid ionları verirlər.

Kationit və anionit doldurulmuş xüsusi filtrlərdən suyu keçirməklə onu bütün kation və anionlardan təmizləyirlər. Bu cür təmizlənmiş su təmizliyinə görə distillə suyudan geri qalmır.

İonit tətbiq etdikdə suyun təmizlənməsini aşağıdakı i sxemlərlə göstərə bilərik:



Bərk adsorbentdə yalnız bir növ ionların adsorbsiyası seçici adsorbsiya adlanır. Bu halda kationlar (və ya anionlar) mübadilə, olmadan məhluldan udulurlar və adsorbentin səthi yüklənir. Seçici adsorbsiya Panet-Fayans qaydasına tabe olur:

Kristal səthində məhluldan əsasən o ionlar adsorbsiya olunurlar ki, onlar əks yüklü kristal qəfəs ionları ilə çətin həll olan birləşmə əmələ gətirsinlər və ya kristal qəfəsi tamamlaya bilsinlər.

Məs., AgJ kristalında Ag^+ və ya J- ionları seçici adsorbsiya olunurlar. Kristal qəfəsə ölçüləri və strukturu yaxın olan izomorf ionlar da daxil ola bilərlər. Mas., J- ionu ib C1-, Br, CN- ionları izomorf olduğundan AgJ səthində bu ionlar da adsorbsiya olunurlar. Eyni yüklü ionlarda hidratlaşma dərəcələri artdıqca adsorbsiya qabiliyyətləri azalır.