

Mövzu 1: Üzvi kimyanın predmeti, inkişaf tarixi və nəzəri məsələləri. Doymuş karbohidrogenlər, adlandırılması, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

Üzvi kimya karbon birləşmələrinin quruluşunu və onların bir-birinə çevrilməsini öyrənir.

Üzvi maddələrin tərkibinə karbonla yanaşı, əsasən hidrogen, oksigen və azot, bəzi hallarda kükürd, fosfor, halogenlər və digər elementlər daxildir. 13 milyondan çox üzvi birləşmə məlumdur. Bütün kimyəvi elementlərdən yalnız karbon bu cür çoxlu birləşmələr əmələ gətirir.

Hazırda üzvi maddələrə canlı orqanizmlərdə əmələ gələn və tərkibində karbon olan maddələri, eləcə də tərkibində karbon olan sintetik birləşmələri aid edirlər. Sintetik maddələrə müxtəlif polimerlər də daxil edilə bilər. Onlardan plastik kütlələr, boyaqlar, liflər, tibbi preparatlar hazırlanır.

XIX əsrin birinci yarısında İsveç kimyaçısı Y.Bertselius (1807-ci il) təklif etdi ki, canlı orqanizmlərdən alınan maddələr üzvi maddələr və onları öyrənən elm isə üzvi kimya adlandırılınsın. Lakin Y.Bertselius və həmin dövrün digər kimyaçıları hesab edirdilər ki, üzvi maddələr prinsipcə qeyri-üzvi maddələrdən fərqlənir. Onların fikrincə, üzvi maddələr laboratoriya üsulu ilə alınma bilməz.

1824-cü ildə alman kimyaçısı F.Völer ilk dəfə olaraq qeyri-üzvi maddələrdən oksalat turşusunu və sidik cövhərini sintez etməklə bu cür baxışlara böyük zərbə vurdu. Oksalat turşusuna ($C_2H_2O_4$) bitkilərdə rast gəlinir, sidik cövhəri isə $CO(NH_2)_2$ insan və heyvan orqanizmlərində əmələ gəlir.

1845-ci ildə alman alimi A.V.Kolbe süni yolla sirkə turşusunu aldı. 1854-cü ildə fransız alimi M.Bertlo yağbənzər maddə sintez etdi. 1861-ci ildə rus alimi A.M.Butlerov şəkərbənzər maddə aldı. Bununla sübut edildi ki, qeyri-üzvi və üzvi maddələr arasında keçilməz sərhəd qoymaq olmaz. Onlar yalnız bəzi xüsusiyyətləri ilə fərqlənir. Əksər qeyri-üzvi maddələr qeyri-molekulyar, üzvi maddələr isə molekulyar quruluşludur. Ona görə də qeyri-üzvi maddələrin ərimə və qaynama temperaturu yüksəkdir. Demək olar ki, əksər üzvi maddələr yanır və qızdırıldıqda parçalanır.

Üzvi birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsinin yaranması XIX əsrin bir neçə kimyaçılarının adı ilə bağlıdır: E.Frankland, Ş.F.Jerar, F.A.Kekule, A.S.Kuper və b. Bu nəzəriyyənin inkişaf etdirilməsində həlledici rol A.M.Butlerov oynadı (1861-ci il). O, maddələrin kimyəvi quruluşu haqqında anlayışı əsaslandırarkən belə bir fikir söyləmişdir ki, maddənin kimyəvi quruluşu onun xassələrini müəyyən edir. A.M.Butlerov üzvi maddələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsas ideyalarını aşağıdakı şəkildə ifadə etmişdir.

1. Üzvi maddələrin molekullarını əmələ gətirən bütün atomlar valentliklərinə uyğun olaraq müəyyən ardıcılıqla birləşmişdir.

Molekulda atomların birləşmə qaydasını və onların rabitələrinin xarakterini A.M. Butlerov kimyəvi quruluş adlandırır. Molekulların quruluşunun sxematik təsviri quruluş formulları adlanır.

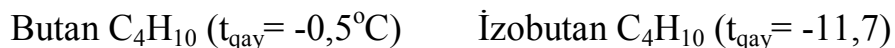
Karbon atomlarının dördvalentli olması haqqındakı müddəalara və onun atomlarının zəncirlər və halqalar əmələ gətirə bilməsi qabiliyyətinə əsaslanaraq, üzvi maddələrin quruluş formullarını qururlar.

2. Maddələrin xassələri nəinki maddələrin tərkibinə hansı atomların və hansı sayda daxil olmasından, həm də molekullarda atomların birləşmə qaydasından asılıdır. Quruluş nəzəriyyəsinin bu müddəası izomerlik hadisəsini izah edir.

Tərkibi və molekul kütləsi eyni, lakin kimyəvi quruluşu müxtəlif olan və buna görə də bir-birindən xassələrinə görə fərqlənən maddələr izomerlər adlanır.

Tərkibi və molekul kütləsi eyni olan, lakin molekullarının quruluşu və xassələri ilə fərqlənən bir neçə maddənin mövcud ola bilməsi hadisəsinə izomerlik deyilir.

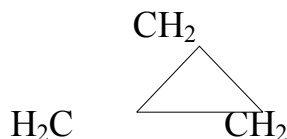
Sinifdaxili izomerlər bir-birindən, əsasən fiziki xassələri (ərimə, qaynama temperaturu və s.) və quruluşları ilə fərqlənir. Məsələn,



Siniflərarası izomerlər isə həm fiziki, həm də kimyəvi xassələri ilə bir-birindən fərqlənirlər.



Tsiklopropan C_3H_6



3. Müəyyən bir maddənin xassələrinə əsasən onun molekulunun quruluşunu aydınlaşdırmaq, molekulun quruluşuna görə isə xassələrini əvvəlcədən söyləmək olar.

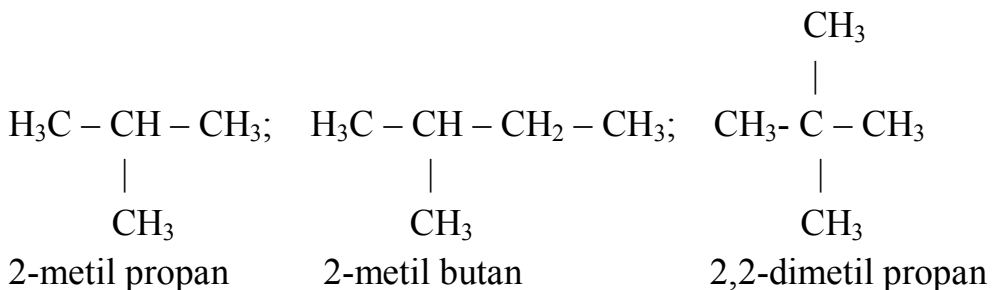
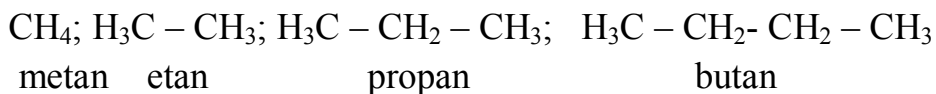
4. Maddələrin molekullarındakı atom və atom qrupları bir-birinə qarşılıqlı təsir edir.

Üzvi maddələrin təsnifatı

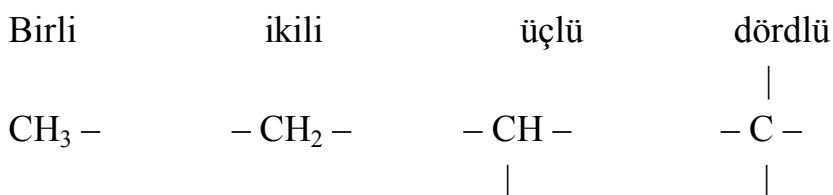
Üzvi birləşmələrin təsnifatı molekulun quruluşunun iki aspektdən analizinə əsaslanır.

1. Karbon zəncirinin quruluşuna görə.
2. Funksional qrupun növünə, molekuldakı yerinə görə.

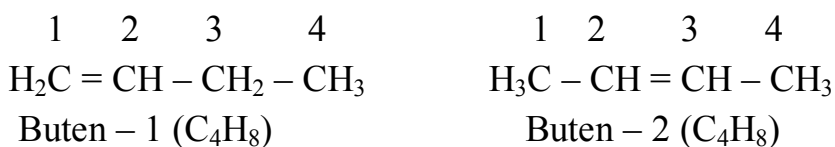
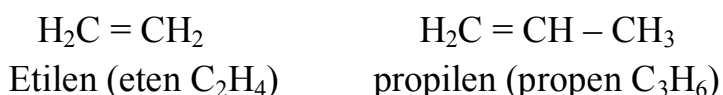
Doymuş karbohidrogenlərdə (alkanlarda C_nH_{2n+2}) bütün karbon atomları sp^3 hibridləşmə halındadır, valent bucağı $109^{\circ}28'$ – dir.



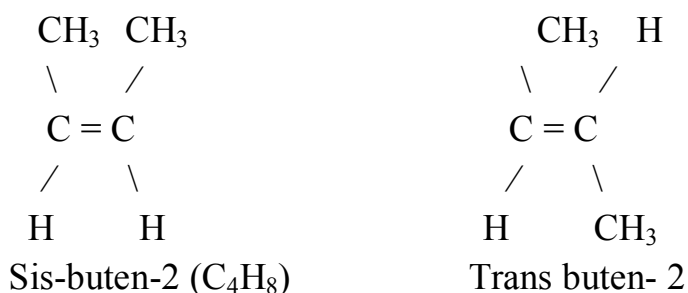
Üzvi birləşmələrin molekullarında bir karbon atomuna digər bir karbon atomu birləşirsə birli, ikisi birləşirsə ikili, üçü birləşirsə üçlü, dördü birləşirsə dördlü karbon atomu adlanır.



Alkenlərdə (C_nH_{2n}) iki karbon atomu sp^2 ; qalanları isə sp^3 hibridləşmə vəziyyətindədir. sp^2 hibridləşmə halında olan karbon atomlarının digər element atomları ilə əmələ gətirdiyi rabitələr arasındakı bucaq 120° –dir.



İkiqat rabitəsi karbon zəncirinin kənarında olan və eləcə də ikiqat rabitəli karbonların birində iki eyni radikalı olan alkenlərdə sis-trans izomerlik (həndəsi) yoxdur, digərlərində isə var. Məs.,

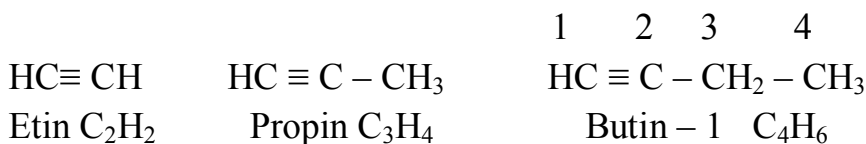


Radikallar ikiqat rəbitənin bir tərəfindədirsə, sis-izomer, müxtəlif tərəfindədirsə, trans-izomer əmələ gəlir.

Alkenlər, tsikloalkanlarla siniflərarası izomerlik əmələ gətirir. Çünki onlar eyni ümumi formula (C_nH_{2n}) malikdir.

Alkinlərdə də iki karbon atomu sp, qalanları isə sp³ hibridləşmə halındadır.

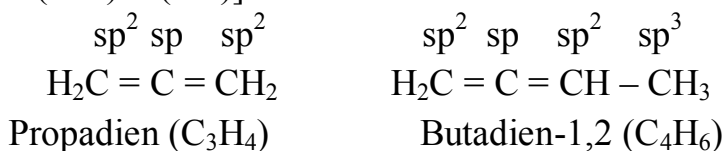
$$N(\text{sp}^3 \text{ hib. orb}) = [(n-2) \cdot 4]$$



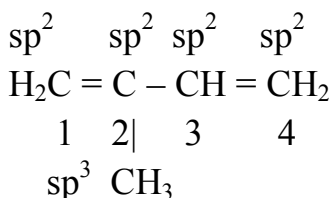
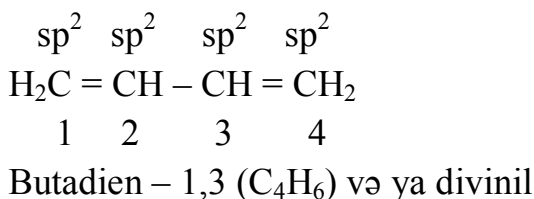
Alkinlər sis-trans izomerlik əmələ gətirmirlər.

Alkadienlər (C_nH_{2n-2}) üç qrupa bölünür. Kumulə olunmuş alkadienlərdə karbon atomlarının ikisi sp², biri sp, qalanları isə sp³ hibridləşmə halındadır. [

$$N(\text{C}^{\text{sp}^3}) = (n-3)]$$



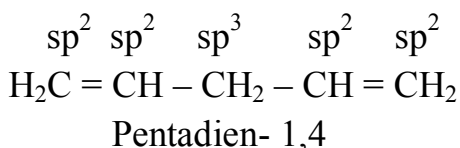
Konyuqə olunmuş alkadienlərdə dörd karbon atomu sp² qalanları isə sp³ hibridləşmə [N(C^{sp²}) = (n-4)] halındadır.



izopren (C₅H₈) və ya 2-metilbutadien-1,3

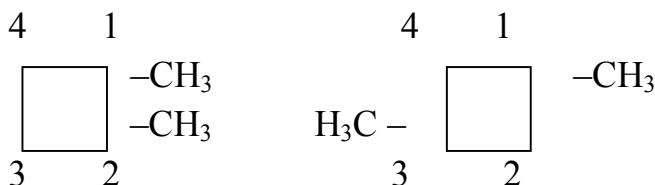
Konyuqə olunmuş alkadienlərdə də pentadien-1,3-dən başlayaraq sis-trans izomerlik var.

İzolə olunmuş alkadienlərdə də dörd karbon atomu sp^2 hibridləşmə halındadır [$N(C^{sp^2}) = (n-4)$].



İzolə olunmuş alkadienlərdə sis-trans izomerlik var. Alkadienlər alkinlərlə siniflərarsı izomerlik əmələ gətirir, çünki eyni ümumi formula (C_nH_{2n-2}) malikdir.

Alitsiklik karbohidrogenlərə tsikloalkanları misal göstərmək olar. Tsikloalkanları adlandırarkən ilk növbədə radikalın adı deyilir və sonra tsiklə uyğun gələn tsikloalkanın adı deyilir. Əgər bir neçə radikal varsa tsikldəki karbon atomlarının nömrələnməsi kiçik radikalın birləşdiyi karbon atomundan başlayır. Nömrələmə elə aparılır ki, radikalların birləşdiyi karbon atomlarının nömrələrinin cəmi ən kiçik olsun.



1,2 dimetilsiklobutan

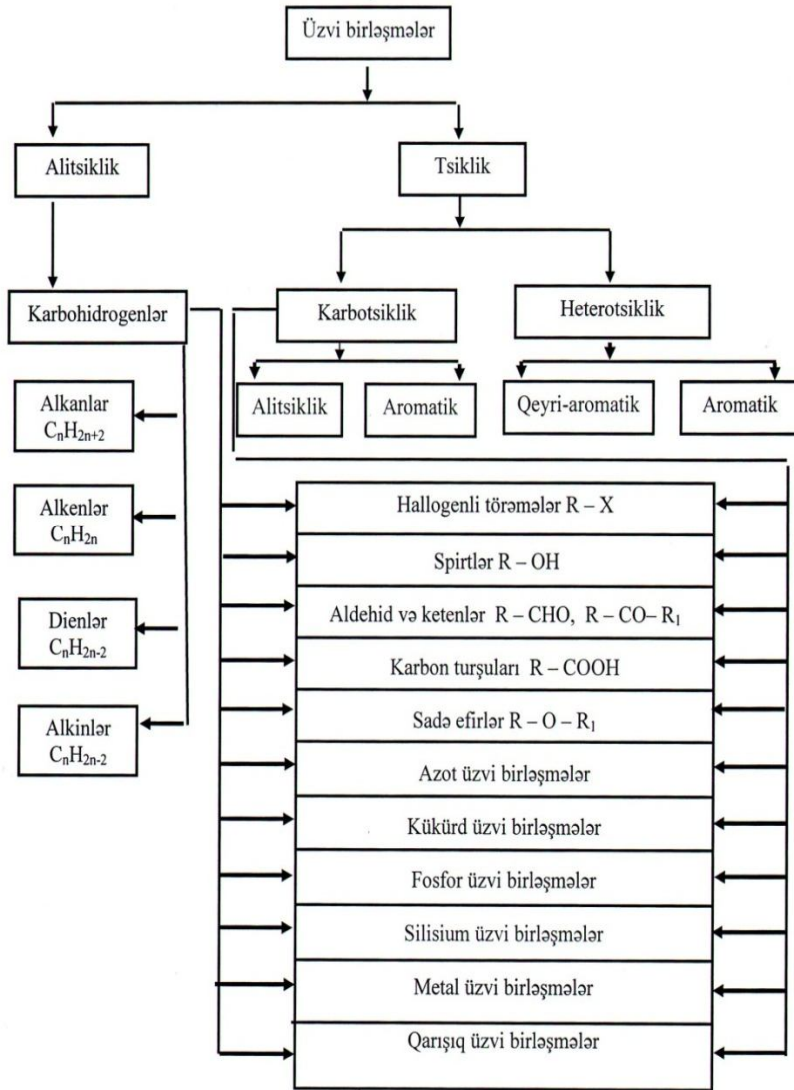
1,3 dimetilsiklobutan

Tsikloalkanlar sis-trans izomerlik əmələ gətirirlər. Radikallar tsikloalkanın yerləşdiyi müstəvinin eyni tərəfində yerləşirsə sis-izomer, müxtəlif tərəfində yerləşirsə trans-izomer əmələ gəlir.

Tsikloalkanlar alkenlərlə siniflərarsı izomerdir, çünki onlar eyni ümumi formula malikdir (C_nH_{2n}).

Aromatik karbohidrogenlər də (arenlər) tsiklik karbohidrogenlər qrupuna aiddir. Arenlər (C_nH_{2n-6}) benzol və onun homoloqlarıdır. Arenlərdə 6 karbon atomu sp^2 , qalanları sp^3 hibridləşmə halındadır. Deməli, istənilən arendə $18 sp^2$, $(n-6) \cdot 4 sp^3$ hibrid orbital var, n – aren molekulundakı karbon atomlarının sayını göstərir ($n \geq 6$)

Üzvi birləşmələrin təsnifatı – (növləri)



Alkanlar və ya parafinlər

Molekulları yalnız karbon və hidrogen atomlarından ibarət olan mürəkkəb maddələr karbohidrogenlər adlanır.

Alkanların – parafin adı tarixən saxlanılmış adıdır (latınca **parum affinis** – az aktiv deməkdir). Alkanlar neftin və təbii qazın tərkibinə daxildir.

C_nH_{2n+2} ümumi formuluna malik olan, hidrogen və başqa atom (və ya atomlar qrupu) birləşdirməyən karbohidrogenlərə doymuş karbohidrogenlər və ya alkanlar (parafinlər) deyilir. Ümumi formuldakı «n» hərfi karbohidrogen molekulundakı karbon atomlarının sayını göstərən tam ədəddir.

Alkanlardakı bütün karbon atomları sp^3 hibridləşmə halındadır. Molekulda

C–H	rabitələri	arasındakı	bucaq	və	C–C
H					C

rabitələri arasındakı bucaq $109^{\circ}28'$ –dir. Ümumiyyətlə alkanlarda valent bucağı $109^{\circ}28'$, karbon atomları arasındakı rabitənin (σ_{C-C}) uzunluğu ətrafdakı qrupların təsirindən 0,146-0,154 nm intervalında dəyişir.

Karbon atomunun elektromənfililiyi (2,5), hidrogenin elektromənfililiyindən (2,1) böyük olduğu üçün C – H rabitəsini yaradan elektron buludu qismən karbona doğru sürüşür. Ona görə də karbohidrogenlərin hamısında C – H rabitəsi polyardır. Deməli, karbohidrogenlərdə polyar rabitələrin sayı hidrogen atomlarının sayına bərabərdir. Məsələn, metanda (CH_4) – 4, etanda (C_2H_6)-6.

Alkanlarda həm C – H rabitələri, həm də C – C rabitələri σ -rabitələrdir.

Alkanlarda C–H rabitələrinin polyar olmasına baxmayaraq, molekulları qeyri-polyardır. Alkan molekulunda kimyəvi rabitələrin yaranmasında hər bir karbon atomunun 4 hibrid orbitalı iştirak edir.

Karbon atomları arasındakı rabitənin xarakterindən asılı olaraq karbohidrogenlər doymuş, doymamış və aromatik karbohidrogenlərə bölünür.

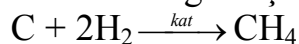
Ümumi formulu C_nH_{2n+2}

Alınma üsulları.

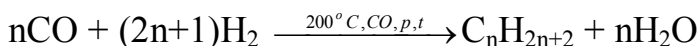
a) Sənayedə:

1. Metanı təbii qazdan (CH_4 80-97%), neftlə birlikdə çıxan qazlardan və daş kömürün kokslaşması zamanı əmələ gələn koks qazından (CH_4 25%) ayırırlar.

2. Kömürün katalizator iştirakı ilə hidrogenləşməsindən metan alınır.



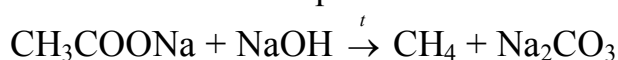
3. Karbon-monooksidlə hidrogenin reaksiyasından benzinsintin adlanan doymuş karbohidrogenlər alınır.



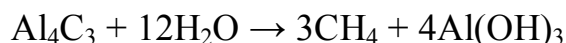
Digər alkanları əsasən, neftdən alınan fraksiyalardan və onların emalı məhsullarından ayırırlar.

b) Laboratoriyada:

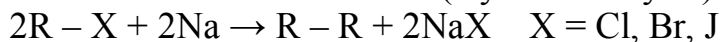
1. Metanı natrium-asetatın NaOH ilə qızdırılmasından alırlar.



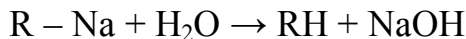
2. Al_4C_3 - ün su ilə reaksiyasından



3. Metandan başqa digər alkanları doymuş karbohidrogenlərin monohalogenli törəmələrinə Na metalı ilə təsir etməklə alırlar (Vyürs reaksiyası).

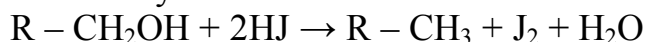


4. Metal üzvi birləşmələrin su ilə parçalanması ilə alkanları almaq olar. Məsələn,

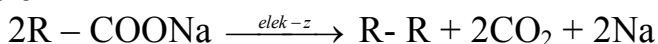


R – alkil radikalıdır.

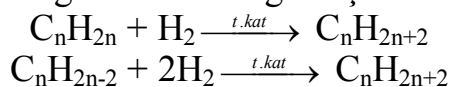
5. Spirtlərin HJ ilə reduksiyası:



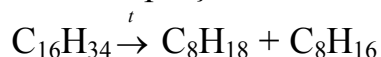
6. Doymuş birəsaslı karbon turşularının qələvi metal duzlarının ərintisinin elektrolizi



7. Doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi:



8. Alkanların termiki və katalitik parçalanması.



Fiziki xassələri. Adi şəraitdə metan rəngsiz, iysiz, havadan yüngül qazdır. Alkanların birinci dörd nümayəndəsi adi şəraitdə qaz, pentandan pentadekanadək maye, sonrakı nümayəndələri isə bərk maddələrdir.

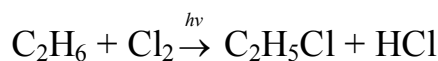
Alkanların quruluş izomerləri bir-birindən fiziki xassələri ilə fərqlənir.

Nisbi molekul kütləsi artdıqca alkanların qaynama və ərimə temperaturları qanunauyğun olaraq artır. Şaxələnmiş alkanlarda molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi şaxələnməmiş alkanlara nisbətən zəif olduğundan şaxəli doymuş karbohidrogenlərin qaynama temperaturu normal quruluşlu alkanlara nisbətən aşağıdır. Suda pis həll olurlar. Propan və butan adi temperaturda təzyiq altında mayeləşir.

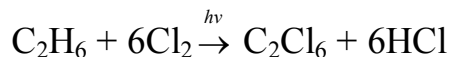
Kimyəvi xassələri. Alkanlar üçün əvəzetmə, oksidləşmə, yanma, izomerləşmə və parçalanma reaksiyaları xarakterikdir.

1. Əvəzetmə reaksiyaları:

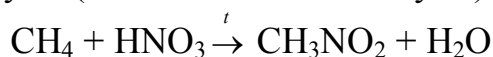
a) Xlorlaşma:



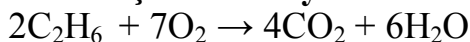
Hidrogen atomları xlorla tam əvəz olunduqda sonuncu mərhələdə isə heksaxloretan alınır.



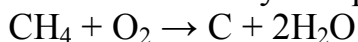
b) Nitrolaşma reaksiyası (M.İ. Konovalov reaksiyası):



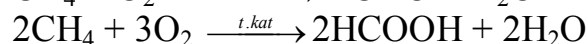
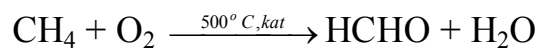
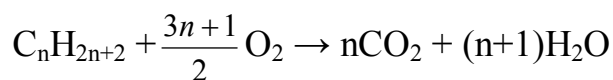
2. Oksidləşmə reaksiyaları:



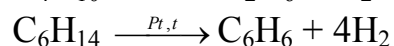
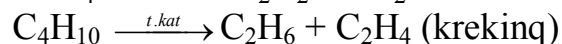
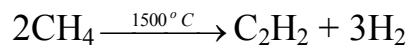
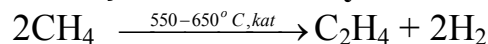
Metan natamam yandıqda dudu alınır:



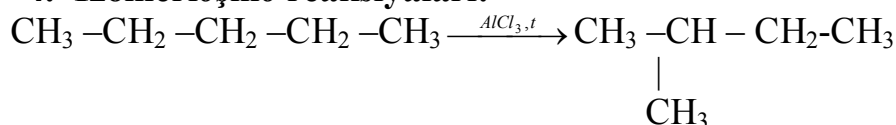
Alkanların yanma reaksiyasının ümumi tənliyi:



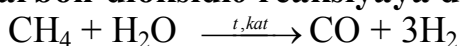
3. Parçalanma reaksiyaları:



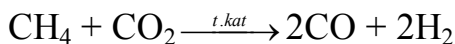
4. İzomerləşmə reaksiyaları:



5. Metan yüksək temperaturda (800-900°C) və katalizator iştirakı ilə su və karbon-dioksidlə reaksiyaya daxil olur:



sintez qaz



sintez qaz

Alkanlar $KMnO_4$ məhlulunu və bromlu suyu rəngsizləşdirmir.

Tətbiqi. Metan yanacaq kimi istifadə olunur. Ondan, həmçinin hidrogen, dudu, asetilen, sintez-qaz alınır. Bundan başqa, metan formaldehid, metil spirti, qarışqa turşusu, sintetik benzin almaq üçün xammaldır. CH_3Cl soyuducu qurğularda, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 həlledici kimi, CHJ_3 təbabətdə, CCl_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 yağın söndürülməsində istifadə edilir.

Mövzu 2: Doymamış karbohidrogenlər, adlandırılması, quruluşu, alınma üsulları və fiziki – kimyəvi xassələri.

Etilen sırası karbohidrogenlərində karbon atomları arasında bir ikiqat rabitə var.

Ümumi formulu C_nH_{2n} , $n \geq 2$

Alkenlərin adlandırılmasında iki üsuldən istifadə olunur.

1. Səmərəli (rasional) üsulla alkenləri adlandırmaq üçün alkanlarda "an" sonluğu" ilə "en" şəkilçisi ilə əvəz olunur. Məsələn, etilen, propilen və s. Homoloji sıranın dördüncü nümayəndəsi C_5H_{10} amilen adlanır. Bəzən homoloqlara etilenin törəməsi kimi baxılır. Etilen molekulundakı hidrogen atomlarını əvəz edən radikal kiçikdən böyüyə doğru oxunur və sonda "etilen" sözü əlavə edilir. Məsələn,



metil etilen



simmetrik metiletiletilen

2. Alkenləri Beynəlxalq nomenklaturaya görə adlandırmaq üçün alkanların adlarında "an" sonluğu "en" şəkilçisi ilə əvəz edilir (eten, propen və s.).

1) etilenin homoloqlarını adlandırmaq üçün alkenmolekulunda ikiqat rabitə saxlayan ən uzun karbon zənciri seçilir, karbon atomları ikiqat rabitə yaxın olan tərəfdən nömrələnir.

2) əvvəlcə radikalın birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi, sonra əvəzedici qrupun və əsas zəncirin adı, nəhayət, ikiqat rabitə başlayan karbon atomunun nömrəsi qeyd edilir. Məsələn,

1 2 3 4 5



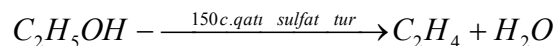
4-metilpenten-2

Etilen molekulundan bir hidrogen atomu çıxarıldıqda alınan radikal ($CH_2=CH-$) vinil adlanır.

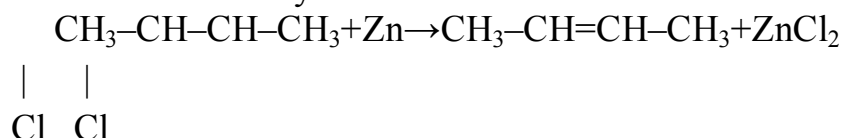
Alınma üsulları:

a) Laboratoriyada:

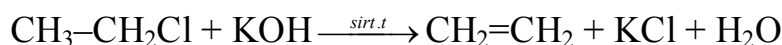
1. Etil spirtinin 140°C-dən yuxarı temperaturda dehidratlaşmasından



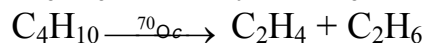
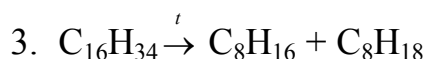
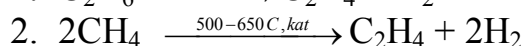
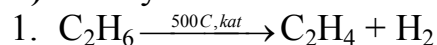
2. Alkanların halogen atomları qonşu karbon atomlarında olan dihalogenli törəmələrinin Zn tozu ilə reaksiyasından



3. Alkanların monohalogenli törəmələrinə qələvilərin spirtə məhlulu ilə təsir etməklə



b) Sənayedə:



Fiziki xassələri. Etilen rəngsiz, iysiz, havadan bir qədər yüngül, suda pis həll olan qazdır. Adi şəraitdə $C_2H_4 \div C_4H_8$ qaz, $C_5H_{10} \div C_{18}H_{36}$ maye, qalanları isə bərkdir.

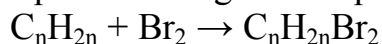
Kimyəvi xassələri. Alkenlər üçün birləşmə, oksidləşmə və polimerləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

I. Birləşmə reaksiyaları

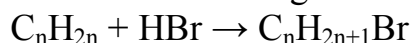
1. Hidrogenləşmə reaksiyası:



2. Etilen və onun homoloqlarının halogenlərlə qarşılıqlı təsiri:

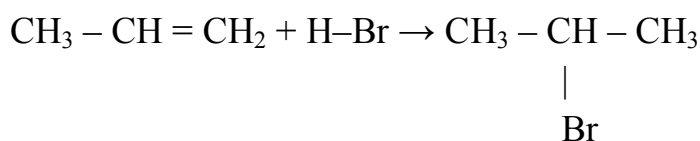


3. Alkenlərin hidrogen-halogenidlərlə qarşılıqlı təsiri:

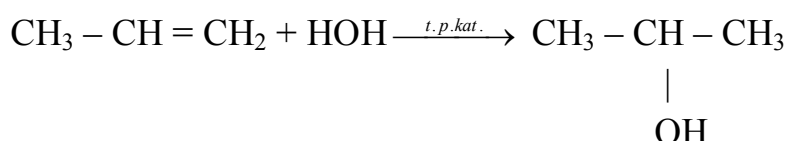


Hidrogen-halogenidlərin və HX tipli polyar molekulların qeyri-simmetrik quruluşlu alkenlərə (ikiqat rabitədəki karbon atomlarında müxtəlif sayda hidrogen atomları olan) birləşməsi V.V.Markovnikov qaydası üzrə baş verir: hidrogen

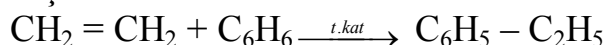
atomu ikiqat rəbitə ilə birləşmiş daha çox hidrogeni, halogen atomu isə daha az hidrogeni olan karbon atomuna birləşir.



4. Alkenlər turşu katalizatorlarının (H_2SO_4 , H_3PO_4) iştirakı ilə su molekulu birləşdirir. Birləşmə V.V. Markovnikov qaydası üzrə gedir.

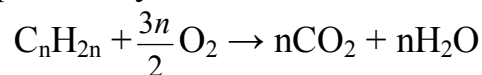


5. Alkenlər katalizatorların iştirakı ilə qızdırıldıqda aromatik karbohidrogenlərlə birləşir.

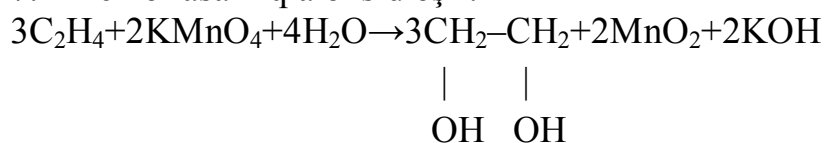


II. Oksidləşmə reaksiyaları

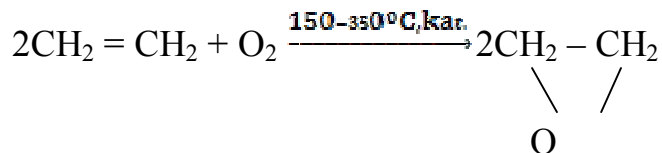
6. Alkenlər havada işıqlı alovla yanır.



7. Alkenlər asanlıqla oksidləşir.

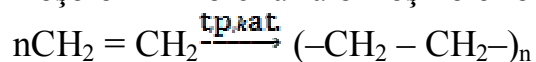


8. Alkenlər gümüş katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşərək epoksid əmələ gətirir.



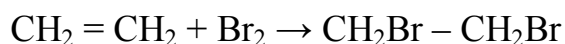
III. Polimerləşmə reaksiyaları

9. Alkenlər müəyyən şəraitdə ikiqat rabitədəki π - rabitənin qırılması nəticəsində bir-biri ilə birləşərək irimolekullu birləşmələr əmələ gətirirlər.



"n" polimerləşmə dərəcəsidir.

Alkenlərin təyini. Alkenlərin bromlu suyu və KMnO_4 məhlulunu rəngsizləşdirməsi reaksiyasından onları təyin etmək üçün istifadə olunur.



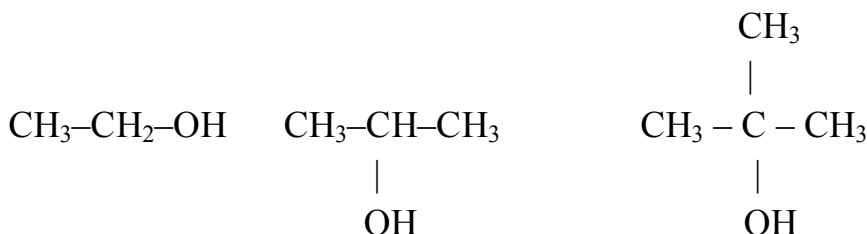
Etilen və onun homoloqlarının tətbiqi. Etilen və onun homoloqlarından plastik kütlələrin, partlayıcı maddələrin, antifrizlərin, həlledicilərin, aldehid və ketonların alınmasında, istixanalarda meyvələrin yetişdirilməsinin sürətləndirilməsində istifadə olunur.

Mövzu 3: Oksibirləşmələr. Biratomlu doymuş, doymamış və çoxatomlu spirtlər, adlandırılması, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

Molekullarında doymuş karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə hidroksil qrupu olan üzvi maddələrə doymuş spirtlər deyilir.

Hidroksil qrupunun sayına görə spirtlər biratomlu; ($C_nH_{2n+1}OH$), ikiatomlu; ($C_nH_{2n}(OH)_2$), üçatomlu; ($C_nH_{2n-1}(OH)_3$) və s. olur.

Hidroksil qrupunun birləşdiyi karbon atomunun mövqeyindən asılı olaraq birli, ikili və üçlü spirtlər var. Əgər hidroksil qrupu saxlayan karbon atomu bir karbon atomu ilə birləşirsə - birli, iki karbon atomu ilə birləşirsə - ikili, üç karbon atomu ilə birləşirsə - üçlü spirt əmələ gəlir.



Adlandırılması

1. **Trivial adlandırma.** Bəzi spirtlərin tarixi adları var. Məsələn, metil spirtini əvvəllər oduncağın pirolizindən ayırdıqları üçün onu oduncaq spirti, etil spirti şərab istehsalı ilə əlaqədar olduğu üçün isə onu çaxır spirti adlandırmışlar.

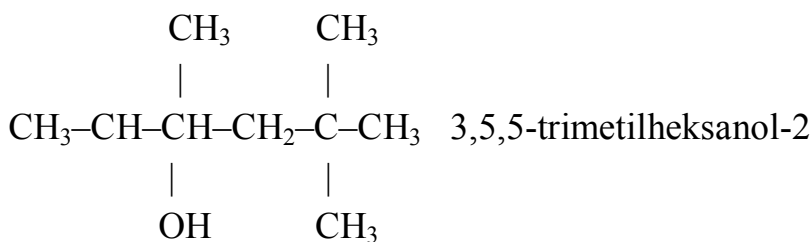
2. **Səmərəli adlandırma.** Bu üsulla spirtləri adlandırmaq üçün onlara karbinolun törəməsi kimi baxırlar. Metil spirti karbinol adlanır. Əvvəlcə radikallar deyilir, sonra isə "karbinol,, sözü əlavə edilir.



3. **Beynəlxalq nomenklaturaya görə** spirtlər müvafiq alkanların adına "ol" şəkilçisi əlavə etməklə adlandırılırlar. Adlandırma aşağıdakı qaydada aparılır:

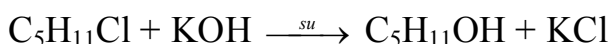
1) molekulda hidroksil qrupu da daxil olmaqla ən uzun karbon zənciri seçilir və OH qrupunun yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir.

2) əvvəlcə radikalların olduğu karbon atomunun nömrəsi, sonra əvəzedici qrupun və əsas zəncirin adı, nəhayət, "ol" şəkilçisi və hidroksil qrupunu saxlayan karbon atomunun nömrəsi qeyd edilir:

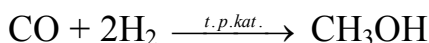


Nisbətən sadə quruluşlu spirtləri adlandırdıqda alkan radikalına "spirt" sözü və ya alkanın adına "ol" şəkilçisi əlavə olunur. Məsələn, CH₃OH metil spirti (metanol), C₂H₅OH etil spirti (etanol) və s.

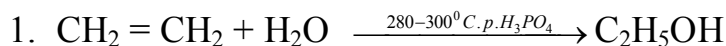
Alınma üsulları: Sənayedə bəzi doymuş biratomlu spirtləri monohalogenli birləşmələrə NaOH, KOH və ya Ca(OH)₂-nin suda məhlulları ilə təsir etməklə alırlar:



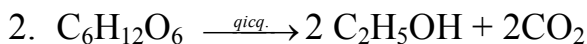
Metanol və etanol daha böyük sənaye əhəmiyyətinə malikdir. Metanol sənayedə "sintez qaz" dan alınır.



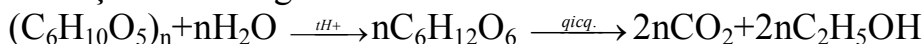
Etanolu sənayedə aşağıdakı üsullarla alırlar:



Digər alkenlərin hidratlaşması zamanı ikili və ya üçlü spirt alınır.

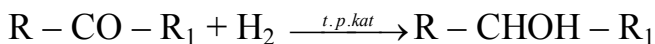
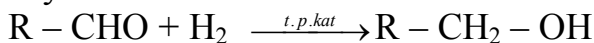


3. Nişasta ilə zəngin maddələrin hidrolizindən.



4. Etanolun sellülozadan alınması daha ucuz başa gəlir. Bu üsulla alınan spirt hidroliz spirti adlanır.

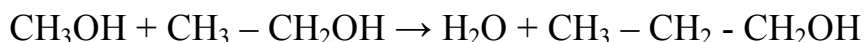
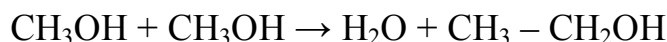
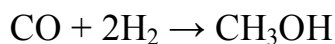
5. Sənayedə bir çox birli spirtlər aldehidlərin, ikili spirtlər isə ketonların reduksiyasından alınır.



6. Birli aminlərə nitrit turşusunun təsiri:



7. Axır vaxtlarda müxtəlif birli spirtlərin qarışığını almaq üçün Fişer və Tropş reaksiyasından istifadə edirlər. Bu məqsədlə 100-200 atm. təzyiqdə 400⁰C-də ZnO və bəzi başqa katalizatorların iştirakı ilə dəm qazına hidrogenlə təsir edilir. Bu zaman əvvəlcə metil spirti, sonra (dəmir qrupu metallarının katalizatorluğu ilə) başqa spirtlər alınır:



Alınan spirtlər qarışığına sintol adı verirlər. Sintoldan fraksiyalı distillə vasitəsi ilə ayrı-ayrı müxtəlif birli spirtlər alınə bilər.

Fiziki xassələri. C₁–C₁₀ biratomlu spirtləri maye, C₁₁H₂₂OH-dan başlayaraq ali spirtlər suda pis həll olan bərk maddələrdir. Spirtlərin nisbi molekul kütləsi artdıqca qaynama temperaturları artır, suda həll olması azalır. Metanol, etanol və propanol su ilə istənilən nisbətdə qarışır.

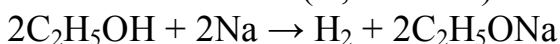
Metanol, etanol və propanol alkohol iyinə, sonrakı homoloqlar kəskin iyə malikdir. Ali spirtlərin iyi yoxdur.

Metanol çox zəhərlidir. Onun az miqdarı insanı kor edə və ya öldürə bilər.

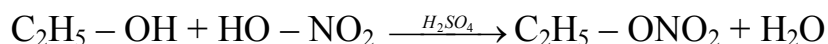
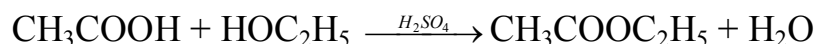
İzomer spirtlərdən birilər ikililərdən, ikililər üçlülərdən, normal quruluşlu spirtlər isə izoquruluşlu spirtlərdən daha yüksək temperaturda qaynayırlar.

Kimyəvi xassələri. Spirtlər indikatorların rəngini dəyişmir, məhlulları elektrik cərəyanını keçirmir. Molyar kütlələri artdıqca turşuluq xassəsinə əks etdirən dissosiasiya dərəcəsi azalır. Spirtlər aşağıdakı maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olur.

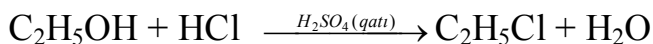
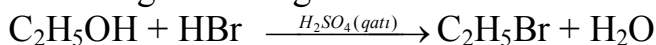
1. Aktiv metallarla (K, Na və s.)



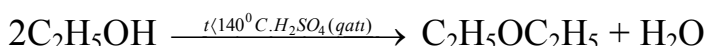
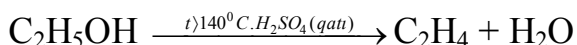
2. Turşularla:



3. Hidrogen – halogenidlərlə



4. Spirtlər molekul daxili və molekullararası dehidratlaşma reaksiyasına daxil olur:

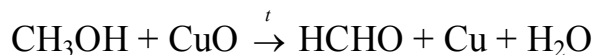


5. Etil spirtinin dehidrogenləşmə və dehidratlaşma prosesi:

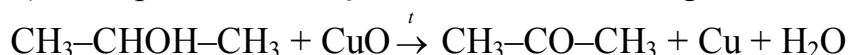


6. Spirtlərin oksidləşməsi (CuO, KMnO₄ və ya K₂Cr₂O₇ ilə).

a) birli spirtlər oksidləşdikdə uyğun aldehidlər alınır:



b) ikili spirtlər oksidləşdikdə ketonlar əmələ gəlir.



7. Spirtlərin yanması: $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Tətbiqi. Etanol sintetik kauçuk, plastik kütlə, ətir, dərman, lak istehsalında, dietil efininin, boya maddələrinin, sirkə turşusunun, tüstüsüz barıtın alınmasında və qida sənayesində istifadə olunur.

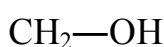
ÇOXATOMLU SPİRTLƏR

Çoxatomlu spirtlər molekullarında karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş iki və daha artıq hidroksil qrupu olan üzvi maddələrdir.

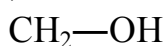
Hidroksil qrupları bir karbon atomunda olan çoxatomlu spirtlər dayanıqsızdır və asanlıqla su molekulu ayırmaqla parçalanır (Eltekov qaydası). Karbohidrogen molekulunda iki müxtəlif karbon atomundakı hidrogen atomları hidroksil qrupu ilə əvəz olunmuşdursa bu birləşmə ikiatomlu spirt, üçü əvəz olunmuşsa, üçatomlu spirt adlanır.

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:



|



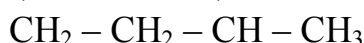
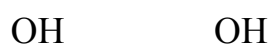
etandiol-1,2 (etilenqlikol)

İkiatomlu spirtlərin bir çoxu şirin dadı malik olduğu üçün onlara bəzən qlükollar 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 birinin yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir və müvafiq karbohidrogenin adına – diol və ya – triol şəkilçiləri əlavə edilir, hidroksil qrupları olan karbon atomlarının nömrələri qeyd olunur.

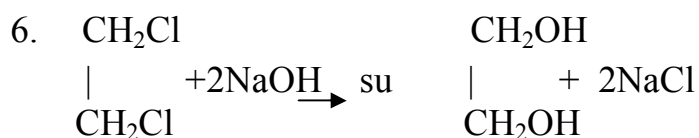
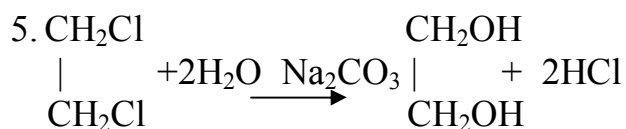
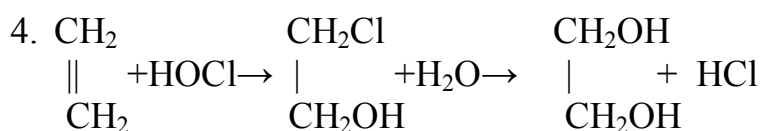
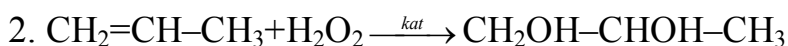
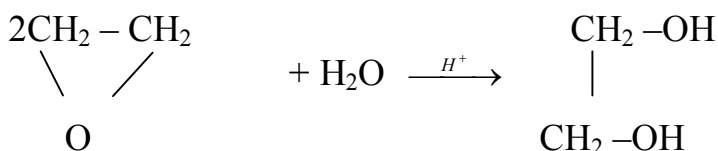
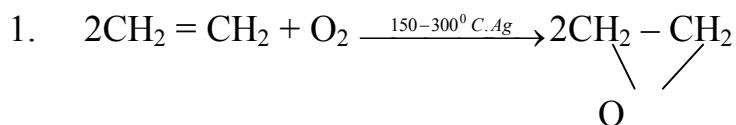


propantriol 1,2,3



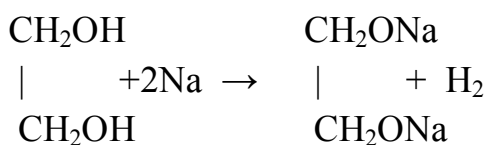
butandiol 1,3

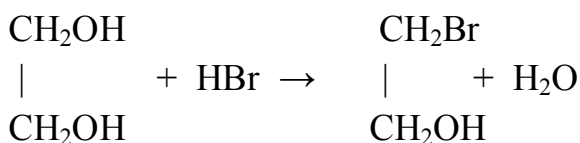
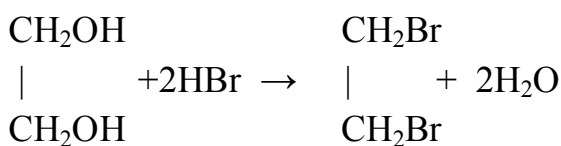
Alınma üsulları:



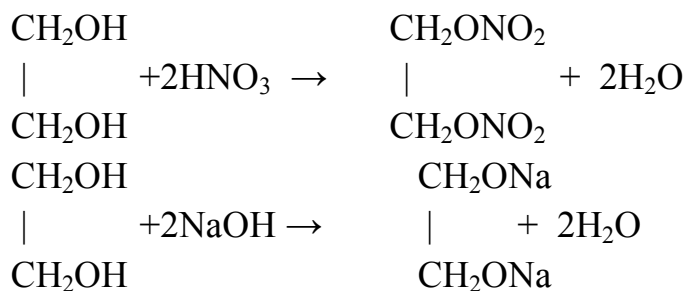
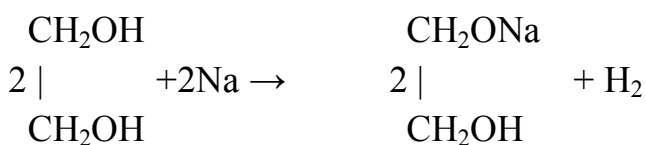
Fiziki xassələri. Etilenqlikol şərbətə bənzər, şirin dada malik, rəngsiz, iysiz, zəhərli mayedir. Etilenqlikol $197,6^\circ\text{C}$ -də qaynayır, suda, etanolda yaxşı həll olur.

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

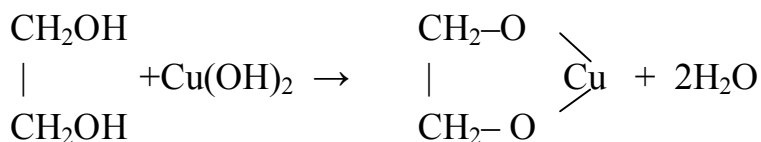




Götürülən maddələrin nisbətindən asılı olaraq natamam qlikolyatlar da əmələ gələ bilər.



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



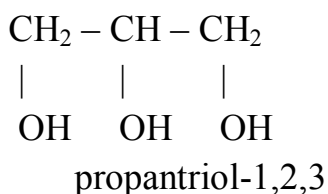
Bu, çoxatomlu spirtlərin təyini reaksiyasıdır.

Bu reaksiya çoxatomlu spirtlərin zəif turşu xassəli olduğunu göstərir.

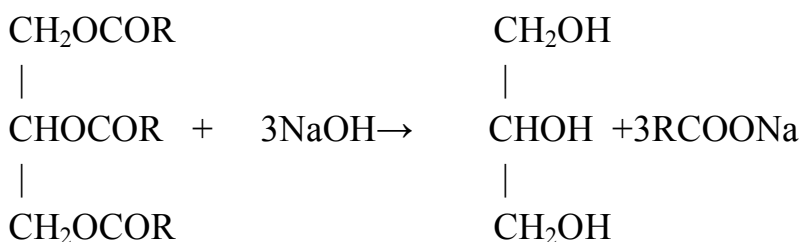
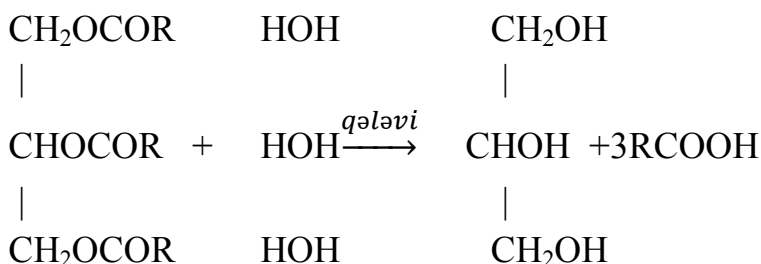
Tətbiqi. Etilenqlikol antifrizin – qışda avtomobillərin radiatorlarında istifadə edilən donmayan mayelərin hazırlanmasında, sintetik lif olan lavsanın alınmasında, partlayıcı maddələrin, yaxşı həlledici olan dioksanın istehsalında tətbiq edilir.

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:



Alınma 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.



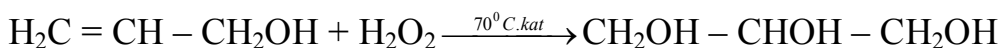
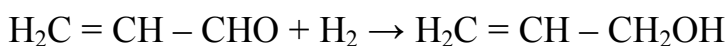
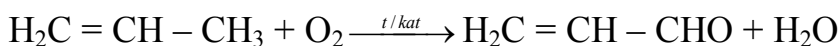
R = C₁₇H₃₃; C₁₇H₃₁; C₁₅H₂₉ olduqda maye yağ olur.

R – COONa – bərk sabun.

R = C₁₇H₃₅; C₁₅H₃₁ olduqda bərk yağ olur.

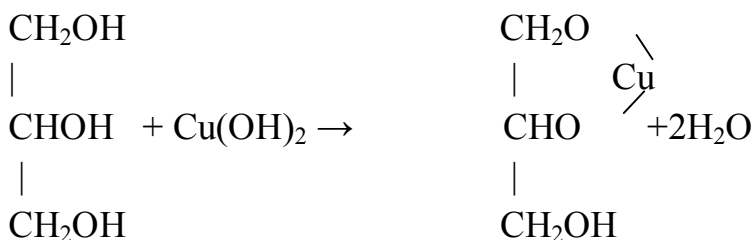
R – COOK – maye sabun.

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

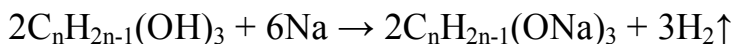


Fiziki xassələri. Qliserin şərbətəbənzər, şirin dada malik, rəngsiz, özlü hiqroskopik mayedir. Qliserin suda yaxşı həll olur və zəhərli deyil.

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

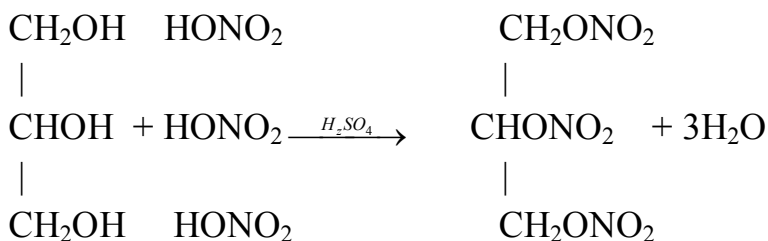


Üçatomlu doymuş spirtlərin 1 molunu artıqlaması ilə götürülmüş Na ilə reaksiyaya daxil olduqda 1,5 mol H₂ ayrılır.



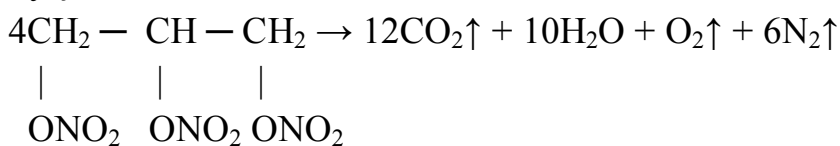
Üçatomlu spirtlərin turşuluq xassəsi və həllolması ikiatom-lularından çoxdur.

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

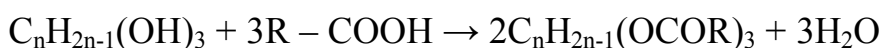


Bu birləşmənin tarixi adı trinitroqliserindir. Bu ad onun quruluşunu düzgün əks etdirmir, çünki nitrobirləşmələrdə nitroqrup (-NO₂) karbon atomuna oksigen atomu ilə deyil, azot atomu ilə birləşir.

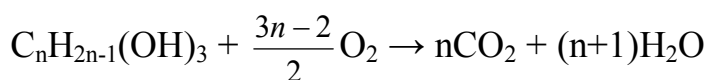
Trinitroqliserin partlayıcı maddədir. O, qızdırıldıqda və ya zərbədən qüvvətli partlayış verir.



Üçatomlu spirtlərin üzvi turşularla reaksiyası.



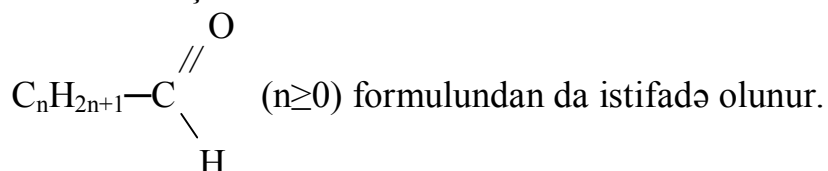
Üçatomlu spirtlərin yanma məhsulları CO₂ və H₂O-dur.



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

Mövzu 4: Oksobirləşmələr. Doymuş və doymamış aldehidlər və ketonlar, onların adlandırılması, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

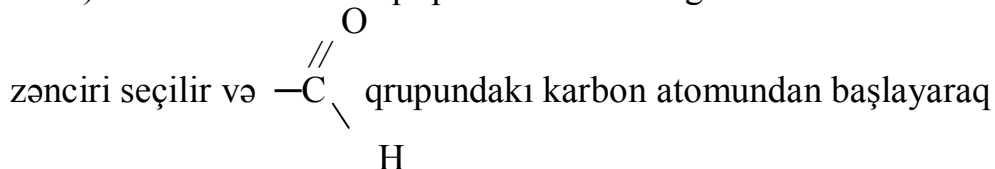
Doymuş aldehid və ketonların ümumi formulu $C_nH_{2n}O$ – dur. Doymuş aldehidlər üçün



Aldehidlərin trivial adları, oksidləşdikdə çevrildikləri müvafiq turşuların adlarından götürülür.

Aldehidləri Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırmaq üçün:

1) molekulda aldehid qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon

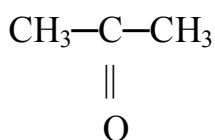


nömrələnir;

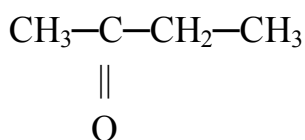
2) radikalın birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi və əvəzedicinin adı göstərilir;

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 radikalların adı ilə adlandırılır:



dimetilketon

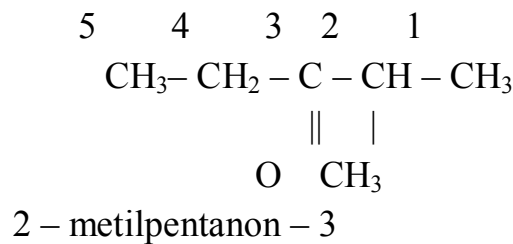


metiletilketon

Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən ketonları adlandırmaq üçün:

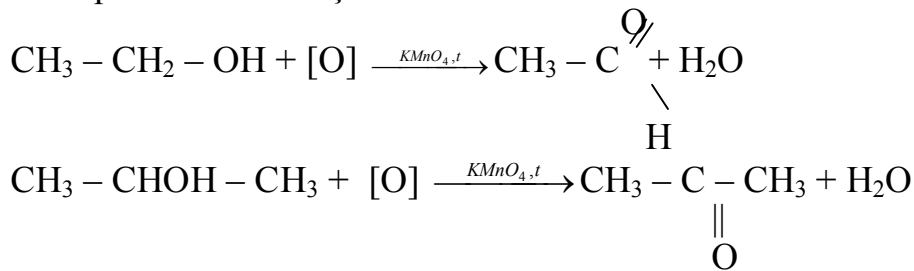
1) molekulda karbonil qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir və $>C=O$ qrupunun yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir;

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:

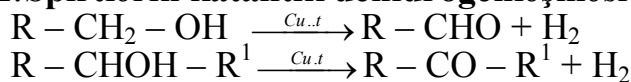


Aılınma üsulları

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

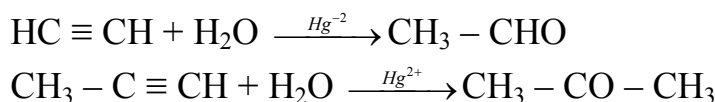


2. Spirtlərin katalitik dehidrogenləşməsi

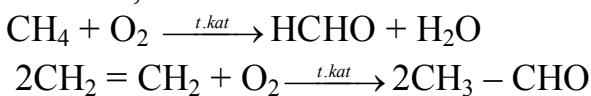


Bu üsul aldehid sözünün mənasını əks etdirir. Latınca aldehid hidrogeni çıxarılmış spirt deməkdir.

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.**

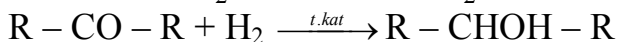
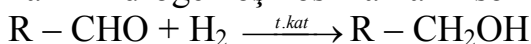


Fiziki xassələri. Formaldehid kəskin iyli, rəngsiz, adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, havadan bir qədər ağır qazdır. Onun suda 40%-li məhluluna formalin deyilir. Sonrakı aldehidlər maye, ali aldehidlər isə bərk maddələrdir. Aseton adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, uçucu, kəskin iyli mayedir. Molekul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

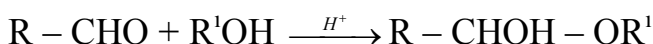
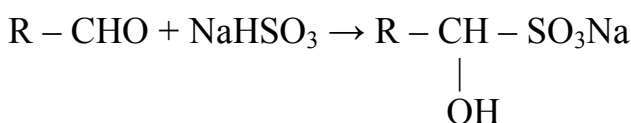
Kimyəvi xassələri

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).



II. Oksidləşmə reaksiyaları.

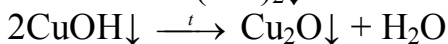
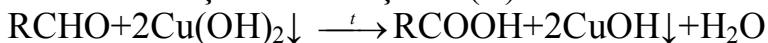
Aldehidlərdə karbonil qrupundakı karbon atomu qismən müsbət yükləndiyindən bu qrupdakı C - H rabitəsinin elektronlarını özünə doğru çəkir və aldehid qrupundakı hidrogen atomu daha fəal olur. Buna görə də aldehidlər ketonlara nisbətən oksidləşmə reaksiyasına daha asan daxil olur.

4. Aldehidlər gümüş (I) oksidin ammoniyaklı 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:

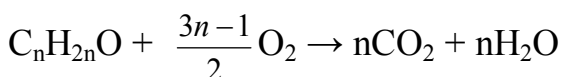
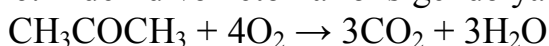


5. Aldehidləri keyfiyyətə təyin etmək üçün istifadə olunan ikinci reaksiya aldehidlərin təzə çökdürülmüş mis (II) hidroksidlə reaksiyasıdır:

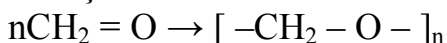


Reaksiya zamanı göy rəngli $Cu(OH)_2$ çöküntüsü əvvəlcə sarı rəngli $CuOH$ çöküntüsünə, sonra isə qırmızı rəngli Cu_2O -ə çevrilir. Ketonlar Ag_2O və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşmir. Bu reaksiyalar vasitəsilə aldehidləri ketonlardan fərqləndirmək olar.

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



7. Kiçik molekul 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.

Mövzu 5: Birəsaslı, ikiəsaslı, doymuş və doymamış karbon turşuları, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi. Yağlar və yuyucu maddələr.

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

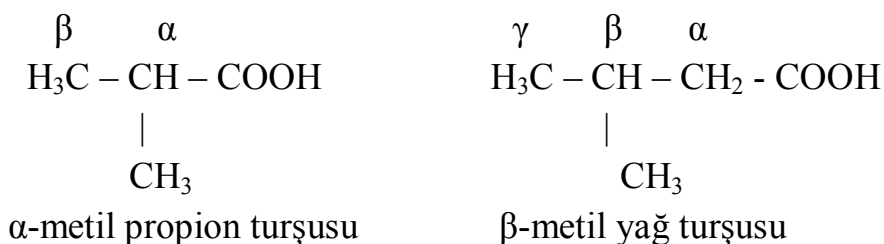
Karboksil qrupu karbonil ($C = O$) və hidroksil ($-OH$) qruplarından əmələ gəlmişdir. Karbon turşularından yalnız qarışıq turşusunda karboksil qrupu hidrogen atomu ilə birləşmişdir. Karboksil qrupuna birləşmiş radikalın təbiətindən asılı olaraq karbon turşuları doymuş ($C_nH_{2n+1}COOH$), doymamış ($C_nH_{2n-1}COOH$,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

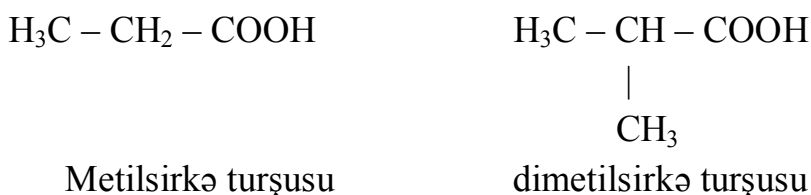
Karbon turşuları tarixi (trivial), səmərəli (rasional) və Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırılır.

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.



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

Məsələn,



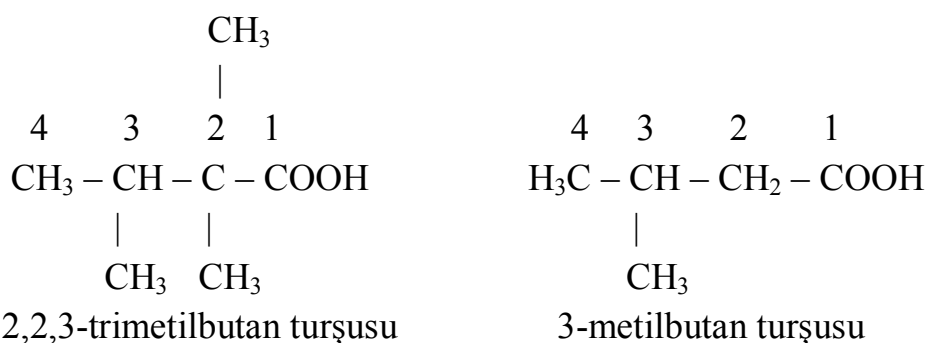
Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən karbon turşularını adlandırmaq üçün:

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:

HCOOH	metan turşusu
CH ₃ COOH	etan turşusu
C ₂ H ₅ COOH	propan turşusu



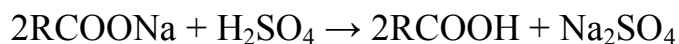
Doymuş karbon turşularının hamısının molekulundakı yalnız karboksil qrupundakı karbon atomu sp^2 , qalanları isə sp^3 hibridləşmə halındadır. Yalnız qarışqa turşusundakı karbon atomu 2, digər turşuların hamısının molekulunda 1-ci karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi 3-dür.

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.

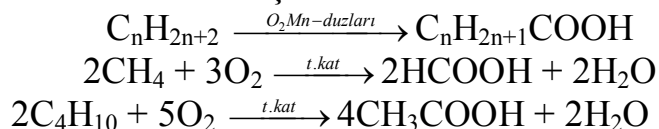
Alınma üsulları:

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).

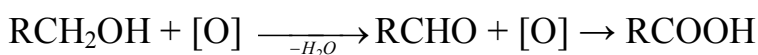


R – CH₃, C₂H₅, C₃H₇ və s. alkil radikalı ola bilər.

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

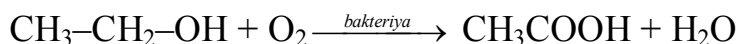


Sənayedə bu reaksiyalarda oksidləşdirici kimi havanın oksigenindən istifadə olunur.

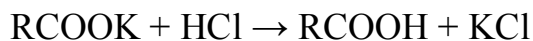
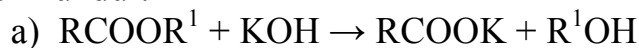


Sonuncu reaksiyada laboratoriyada oksidləşdirici kimi KMnO_4 və ya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ işlədilir.

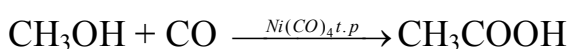
Etil spirti sirkə göbələyinin təsiri ilə oksidləşərək sirkə turşusuna çevrilir.



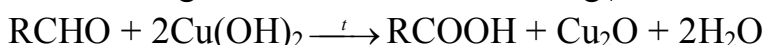
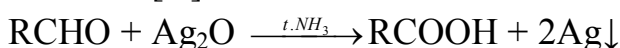
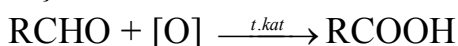
3. Mürəkkəb efirləri (a) və anhidridləri (b) hidroliz etməklə üzvi karbon turşuları almaq mümkündür.



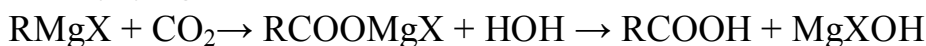
4. Oksosintez reaksiyaları. Bu reaksiyalarda müvafiq maddələrin karbon-monooksidlə yüksək təzyiqdə və temperaturda katalizator iştirakı ilə qarşılıqlı təsirindən istifadə olunur.



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:



Təbiətdə tapılması. Qarışqa turşusu qarışqalarda, gicitkanda və küknarın iynə yarpaqlarında olur. Yağ turşusu qaxsımiş 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 molekul kütləsi artdıqca suda həll olması azalır. Bərk halda olan ali turşular suda həll olmurlar. Molekul kütləsi artdıqca onların ərimə və qaynama temperaturları artır.

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

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

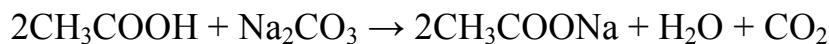
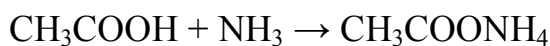
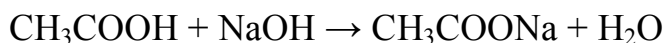
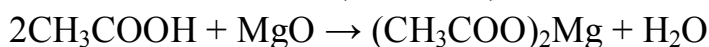
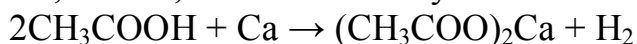


Turşuluğun miqdarı əvəzedicilərin karboksil qrupuna nəzərən yerləşməsi ilə də əlaqədardır. Belə ki, $-\text{Cl}$ atomu α, β, γ vəziyyətinə keçdikcə turşuluq azalır. Alkil radikalında elektrodonor qruplar olduqda turşuluq xassəsi azalır.



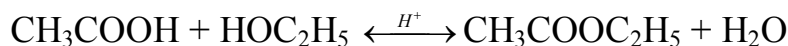
Aromatik turşular əvəzolunmamış alifatik turşulardan daha qüvvətlidir. Birəsaslı doymuş karbon turşuları qüvvətli mineral turşulardan çox zəifdir. Onlar metallarla, metal oksidlərlə, əsaslarla və zəif turşuların duzları ilə reaksiyaya girirlər.

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

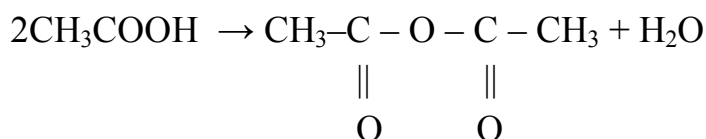


2. Efirləşmə reaksiyası.

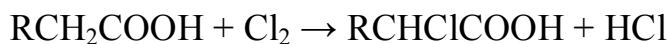
Turş mühitdə karbon turşuları spirtlərlə reaksiyaya daxil olaraq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir:



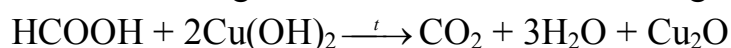
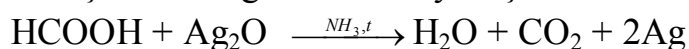
3. Dehidratasiya reaksiyası. Suçəkici maddələrin təsiri ilə turşular molekullararası dehidratlaşma reaksiyasına daxil olaraq anhidrid əmələ gətirir:



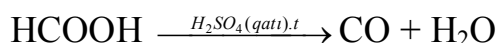
4. Halogenləşmə reaksiyası. Üzvi karbon turşularında təkcə $-\text{COOH}$ qrupu deyil, karbohidrogen radikalı da çevrilməyə məruz qala bilər. Molekulda atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsiri mövcud olduğundan $-\text{COOH}$ qrupu ona bilavasitə birləşmiş karbon atomuna (α – karbon atomu) daha çox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



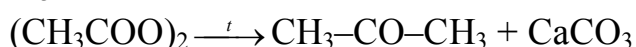
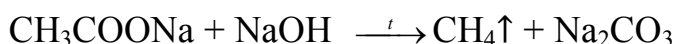
Qarışqa turşusu turşu xassəsi göstərməklə yanaşı aldehid xassəsi də göstərir.



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 qarışıqları su buxarı ilə qovanda alındığı üçün bu ad verilmişdir. Sərbəst şəkildə gicitkanda olur. Qarışqa turşusu gön-dəri istehsalında aşılایıcı, 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 CO₂ və H₂O 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.

DOYMUŞ İKİƏSASLI TURŞULAR

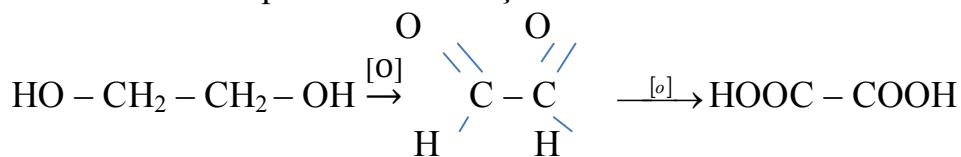
Bu turşuların molekulunda iki karboksil qrupu olduğundan bəzən onları dikarbon turşuları da adlandırırlar. Ümumi formulları C_nH_{2n}(COOH)₂ şəklindədir. Şaxələnməmiş dikarbon turşuları daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn:

HOOC – COOH	oksalat turşusu
HOOC – CH ₂ – COOH	malon turşusu
HOOC – (CH ₂) ₂ – COOH	kəhrəba turşusu
HOOC – (CH ₂) ₃ – COOH	qlutar turşusu
HOOC – (CH ₂) ₄ – COOH	adipin turşusu
HOOC – CH = CH – COOH	malein turşusu

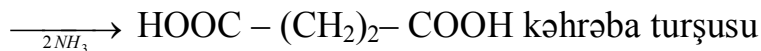
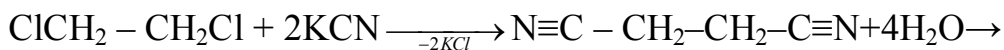
İkiəsaslı karbon turşularından oksalat turşusu daha çox turşuluq xassəsinə malikdir. Bu iki karboksil qrupunun yanaşı yerləşməsi ilə əlaqədardır. İkiəsaslı doymuş karbon turşularını adətən trivial nomenklaturaya görə adlandırırlar.

Alınması:

1. İkiatomlu spirtlərin oksidləşməsindən:



2. Nitril sintezindən:

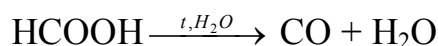
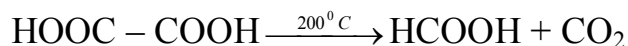


Fiziki xassələri. İkiəsaslı karbon turşuları rəngsiz bərk maddələrdir. Karbon atomlarının sayı artdıqca suda həllolmaları azalır. Tək sayda karbonu olan turşular cüt sayda karbona malik turşulara nisbətən daha yüksək həllolma qabiliyyətinə malikdirlər. Əksinə ərimə temperaturu cüt saylı karbona malik turşularda tək saylı turşulara nisbətən daha yüksək olur. İkiəsaslı turşularda turşuluq xassəsi bir əsaslı turşulara nisbətən yüksəkdir. Bu karboksil qruplarının qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır.

Karboksil qrupları bir-birindən uzaqlaşdıqca onların qarşılıqlı təsir qüvvəsi azalır.

Kimyəvi xassələri. İkiəsaslı karbon turşuları turş, yaxud normal duzlar, tam və qeyri-tam efirlər əmələ gətirə bilər. Kimyəvi xassələrinə görə ikiəsaslı karbon turşuları birəsaslı karbon turşularına analogidir.

Karboksil qrupları bir-birinə yaxın olan dikarbon turşuları termiki davamsız olurlar.



Qızdırıldıqda malon turşusu sirkə turşusunu, kəhrəba turşusu kəhrəba anhidridini, qlutar turşusu isə tsiklik keton əmələ gətirir.

LİPIDLƏR

Lipidlər aşağıdakı mühüm tələblərə cavab verməlidir.

1. Bioloji mənşəli olmalı.
2. Qeyri-polyar mayelərdə həll olmalı, suda isə həll olmamalıdır. Başqa sözlə, lipidlər hidrofob maddələrdir.
3. Lipidlərdə yüksək alkil radikallar və ya karbotsikllərin olması səciyyəvidir.

Eyni zamanda lipidlərin struktur, fiziki-kimyəvi və bioloji və ya fizioloji təsnifatları da mövcuddur.

Mövzunun geniş olduğunu və təqdim olunan praktikumda lipidlərə az yer verməli olduğumuzu nəzərə alsaq, lipidlərin təsnifatı burada müzakirə olunmur.

Təkcə onu qeyd edək ki, lipidlərin mühüm tərkib hissəsi (asil lipidlərin) olan yağ turşularının (200-dən çox) özü əsas və ya doymuş, iki qrupa bölünən ikincidərəcəli yağ turşuları (monoən və polien) və qeyri-adi yağ turşularına bölünür.

II böyük qrup neytral lipidlər – qliserol (trihidroksispirt və ya qliserin) və yağ turşularının efirləri olan asilqliserollardır.

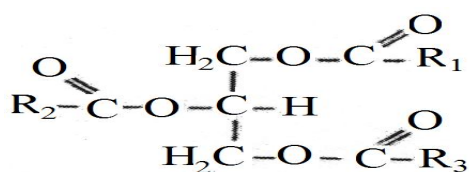
Neytral lipidlərə yüksək qeyri-polyar lipidlərin mürəkkəb qarışığından ibarət olan mumlar da aiddir. Bu quruluşda yüksəkatomlu spirtlər, yüksəkmolekullu üzvi turşular və yüksəkmolekullu karbohidrogenlər, bəzən turşular və sərbəst spirtlər də daxildir.

III böyük qrup polyar lipidlərə fosfolipidlər, qlikolipidlər daxil edilir. Lipidlər sinfinə steroidlər və terpenləri də daxil edirlər. Beləliklə, lipidlər sinfi çox geniş yayılmış həddən artıq çoxlu birləşmələri əhatə edir. Təkcə, 200-dən çox yağ turşusunun əmələ gətirdiyi 600 yağ növünün mövcud olduğunu demək, lipidlərin necə yayıldığına sübutdur. Onlardan 420-si bitki yağı, 80-i quru heyvanlarının, 100-ü isə su heyvanlarının yağı kimi məlumdur.

Lipidlərin bioloji rolu, onların hüceyrə membranının mütləq komponentlərindən biri olması, membran strukturuna malik bütün hüceyrədaxili quruluşların tərkibinə daxil olması, energetik, ehtiyat, müdafiə və s. funksiyalar daşması ilə müəyyən olunur.

Təbiətdə geniş yayılmış trihidroksispirt (qliserol və ya qliserin) və yağ turşularının efirlərindən ibarət olan neytral lipidlərdən (onlar, adətən yağlar adlanır) triasilqliserolların kimyəvi xassələri və bioloji funksiyaları yağların tərkibinə daxil olan yağ turşularının təbiəti ilə müəyyən olunur.

Yağların ümumi quruluşunda



R_1, R_2, R_3 yağ turşuları əksər hallarda müxtəlif olur. Başqa sözlə, triasilqliserollarda maksimal müxtəliflik qanunu mövcuddur. Yağ turşularının $R_1R_1R_2$ olması az, $R_1R_1R_1$ olması isə çox nadir haldır.

Yağlar müxtəlif amillərin təsirindən tez xarab olur və acılaşır. Bu amillərə havanın oksigeni, su, işıq, temperatur və s. daxildir. Həmin amilləri kənar etməklə yağları uzun müddət dəyişmədən və keyfiyyətini itirmədən saxlamaq mümkündür. Acılaşan yağlarda qliserin tədricən ayrı-ayrılıqda toplanır və eyni zamanda yağ turşuları ayrılır. Müvafiq təcrübə vasitəsilə onları aşkar etmək mümkündür. Bu

reaksiyalardan biri də xarab olmuş yağda qliserini müşahidə etmək üçün tətbiq olunan akrolein sınağıdır. Digər sınaq vasitəsilə bitki yağları aşkar edilir.

Mövzu 6: Aminlər, nitrobirləşmələr, zülallar, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

Bu birləşmələr, əsasən nitrat turşusunun və ammoniyakın üzvi törəmələridir.

Nitrat turşusunun HO–NO₂ hidroksil qrupunu alkillərlə əvəz etdikdə nitrobirləşmələr RNO₂, hidrogeni alkillərlə əvəz etdikdə nitrat esterləri RONO₂ alınır. Tərkibində azot olan üzvi birləşmələrə azot-üzvi birləşmələr deyilir. Bunlar çoxlu miqdarda homoloji sıralar təşkil edir. Azot-üzvi birləşmələrin xüsusi nəzəri və praktiki əhəmiyyəti olan sinifləri aşağıdakılardır:

- 1) Nitrat turşusunun törəmələri, R – NO₂ nitrobirləşmələr.
- 2) Ammoniyakın törəmələri, birli R – NH₂, ikili R₂ NH və üçlü aminlər R₃N.
- 3) Hidrogen-sianid və hidrogen-izosianid turşularının törəmələri R – CN nitrillər və R – NC izonitrillər.

NİTROBİRLƏŞMƏLƏR VƏ AMİNLƏR

Nitrobirləşmələr –NO₂ qrupu ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin hidrogen atomunu nitro qrupla əvəz etdikdə alınır:

CH₄ CH₃ – NO₂ nitrometan

CH₃ – CH₃ CH₃ – CH₂ – NO₂ nitroetan

CH₃ – CH₂ – CH₃ CH₃ – CH₂ – CH₂–NO₂ birli nitropropan

CH₃ – CH– CH₃ ikili nitropropan



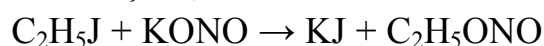
Nitrobirləşmələrin izomerlərinin sayı müvafiq spirtlərin izomerlərinin sayına bərabər olur.

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.

CH₃ – NO₂ nitrometan CH₃–O–N=O metilnitrit esteri

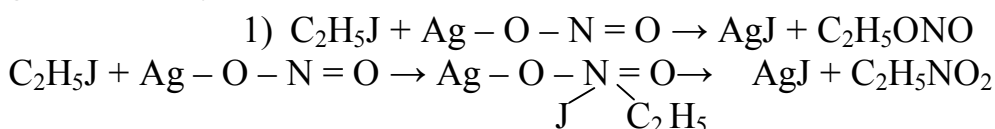
Bu birləşmələr xassəcə də bir-birindən kəskin surətdə fərqlənir. Məsələn, nitroetan 114⁰C-də qaynayan, sudan ağır, zəif badam iyli maye, etil nitrit isə 17⁰C-də qaynayan, sudan yüngül, məstedicilə alma iyli zəhərli qazdır. Nitroetan reduksiya olunduqda aminə C₂H₅NH₂ çevrilir. Etilnitrit isə həmin şəraitdə 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:

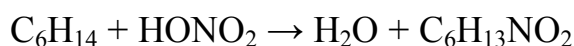


Gümüş-nitrit götürüldükdə etilnitritlə bərabər nitroetan da alınır. Bunun səbəbini, gümüş nitritin $\text{Ag} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ və AgNO_2 kimi iki cür müxtəlif quruluşlu olması ilə izah etmək olardı ki, bunların da biri nitroetan, digəri isə etilnitrit əmələ gətirə bilərdi. Ancaq bu fikir 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, təzyiqlik 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.

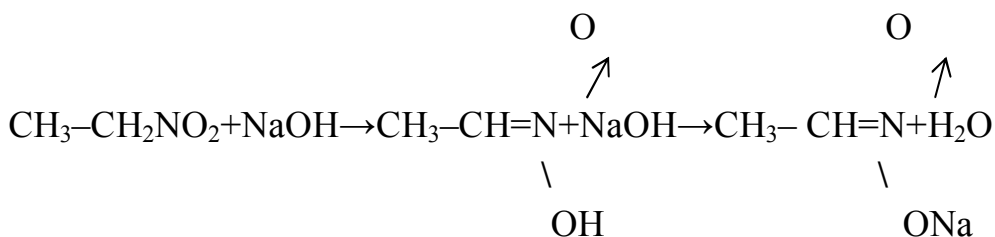
Nitrobirləşmələrin fiziki xassələri. Nitrometan 102°C -də, nitroetan 114°C -də, nitropropan 132°C -də qaynayan mayelərdir. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr daha yüksək temperaturda qaynayır.

Bu birləşmələr sudan ağırdır, bunların molekulları artdıqca, xüsusi çəkiləri azalır. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr sudan yüngül olur. Nitrometan suda yaxşı, başqa nitrobirləşmələr isə pis həll olur.

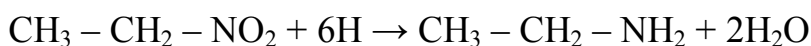
Nitrobirləşmələrin kimyəvi xassələri

1. Birli və ikili nitrobirləşmələr qələvi məhlullarda həll olur və suda həll olan duzlar əmələ gətirir. Ancaq bu duzlardan turşuların təsiri ilə müvafiq nitroturşular almaq mümkün olmur, bu zaman yenə əvvəlki nitrobirləşmələr alınır. Başqa xassələrinə görə nitrobirləşmələr, kimyəvi cəhətdən tamamilə neytral maddələrdir. Öz-özlüyündə neytral birləşmənin qələvilər və ya turşularla duz əmələ gətirə bilməsi hadisəsinə psevdomerlik və bu cür maddələrə psevdomer maddələr deyirlər.

Nitrobirləşmələrdə psevdomerlik hadisəsi onların qələvi təsiri ilə əvvəlcə psevdoturşuya çevrilməsi, sonra duz alınması ilə izah olunur. Reaksiya aşağıdakı tənliklə gedir:

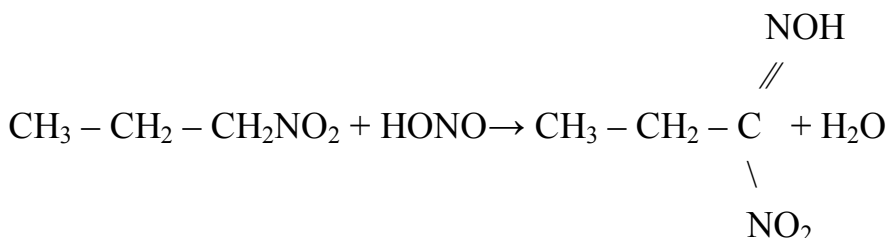


2. Nitrobirləşmələri reduksiya etdikdə birli aminlər alınır:



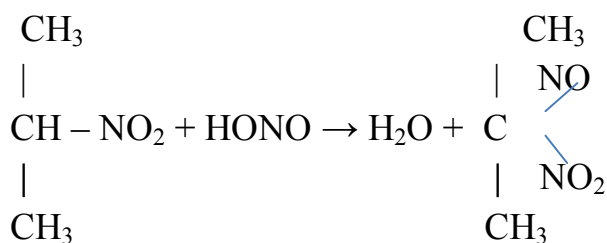
3. Birli, ikili və üçlü nitrobirləşmələrin nitrit turşusu ilə reaksiyası müxtəlif nəticələr verir:

a) Birli nitrobirləşmələrə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə nitrol turşuları alınır:



Bu turşular qələvi məhlulda qırmızı rəngə boyanır.

b) İkili nitrobirləşmələr nitrit turşusunun təsiri ilə psevdonitrol əmələ gətirir:



Psevdonitrol üzvi həlledicilərdə firuzə rəngli olur.

c) Üçlü nitrobirləşmələrə nitrit turşusu təsir etmir.

Nitrobirləşmələrdən nitrometan, nitroetan, nitropropan və nitrobutanların sənayedə istehsalı bir tərəfdən, neft qazlarının emalı ilə, digər tərəfdən, çoxlu miqdarda azot turşusunun istifadəsi ilə əlaqədar olaraq inkişaf etmişdir.

Nitrobirləşmələrin alınması üçün ən əlverişli üsul nitrolaşma reaksiyasıdır. Bu reaksiya aromatik karbohidrogenlərə qatı nitrat və sulfat turşularının təsiri ilə başa gətirilir və yaxşı nəticə verir. Doymuş karbohidrogenləri bu üsulla nitrobirləşmələrə çevirmək olmur, çünki adi istilikdə doymuş karbohidrogenlər qatı azot turşusu ilə reaksiyaya girmir.

Alifatik nitrobirləşmələr almaq üçün doymuş karbohidrogenlərə 100⁰C-də duru azot turşusu ilə təsir etmək lazımdır (Konovalov reaksiyası). Bu reaksiya ancaq üçlü, qismən də ikili karbonu olan karbohidrogenlər üçün yaxşı nəticə verir. Sənayedə əsasən doymuş karbohidrogenləri nitrolaşdırmaq üçün yüksək temperaturdan və qatı azot turşusundan istifadə edirlər. Alınan oksidləşmə məhsullarını ayırır və onları ayrı tətbiq edirlər.

Nitrobirləşmələr həlledici kimi və bir çox sintezlər üçün işlənir. Onlardan aminlər, nitrospirtlər, hidrosilamin, üzvi turşular, xlorpikrin (CCl₃NO₂) və başqa maddələr sintez olunur. Bunlardan da partlayıcı maddələr, plastifikator və başqa faydalı kimyəvi birləşmələr almaq üçün istifadə olunur.

AMİNLƏR

Ammonyakın bir hidrogenini radikalla əvəz etdikdə birli amin R-NH₂; iki hidrogenini iki birvalentli radikalla əvəz etdikdə ikili amin R-NH-R; üç hidrogenini üç birvalentli radikalla əvəz etdikdə üçlü amin R-N-R alınır.

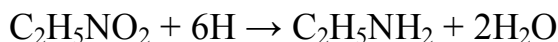


Birli aminlərdən metilamin CH₃NH₂, etilamin C₂H₅NH₂, birli propilamin CH₃-CH₂-CH₂NH₂, ikili propilamin CH₃-CHNH₂-CH₃ və s. göstərmək olar. Cenevrə adı ilə bunlara aminmetan, aminetan, 1-aminpropan, 2-aminpropan deyirlər.

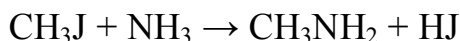
İkili və üçlü aminlər eyniradikallı (sadə ikili və ya üçlü amin) və müxtəlif-radikallı (qarışıq amin) ola bilər.

Aminlərin alınması.

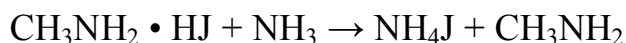
1. Nitrobirləşmələri və başqa azotlu birləşmələri reduksiya etdikdə aminlər alınır.



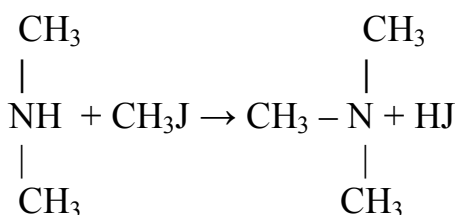
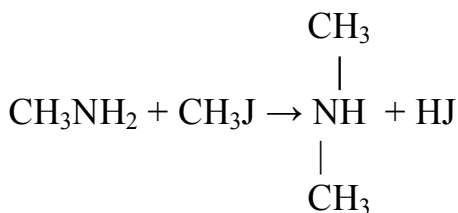
2. Alkilhalogenidlərə ammonyakla təsir etməklə də aminlər almaq olar:



Burada HJ sərbəst ayrılı bilməyib, amin ilə CH₃NH₂ • HJ duzu əmələ gətirir. Sərbəst amin almaq üçün amin duzuna yenidən ammonyak və ya NaOH-la təsir etmək lazımdır:

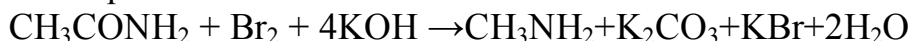


Bu reaksiya zamanı alınan metilamin yenidən alkilhalogenidlə reaksiyaya girərək, aşağıdakı tənliklərlə ikili, üçlü amin və hətta dördəvəzli ammonium törəməsi əmələ gətirə bilər:



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:

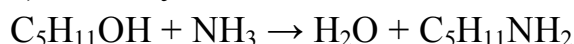


4. Aminləri almaq üçün təklif olunan ən klassik üsul izosianatların qələvilərin təsirindən parçalanmasıdır:



Vyürs tərəfindən təklif olunan bu üsulun tarixi əhəmiyyəti vardır.

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



Aminlərin fiziki xassələri

Metilaminlər qazdır, etilamin 17°C -də, propilamin 47°C -də qaynayan mayedir.

Çoxkarbonlu aminlər daha yüksək dərəcədə qaynayan maye və ya bərk maddələrdir. Azkarbonlu aminlər suda həll olur. Aminlərin molekul kütlələri artdıqca, qaynama dərəcələri yüksəlir və suda həllolma qabiliyyətləri azalır. Sadə aminlər zəif ammoniyak iyli, bəziləri balıq iyi ilə qarışıq iyli olur. Çoxkarbonlu ali aminlər iysiz və suda həll olmayan maddələrdir. Aminlərin sulu məhlulları qələvi reaksiyası verir. Onlar su ilə $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}$ tipli birləşmələr əmələ gətirir.

Aminlərin kimyəvi xassələri

Kimyəvi cəhətdən aminlər əsas xassəli olub, indikatorlara təsir edir və turşularla duzlar əmələ gətirir:

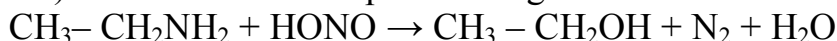


Bu duzlar suda asan həll olur. Bunların sulu məhlulları hidroliz olunur və turş reaksiya verir.

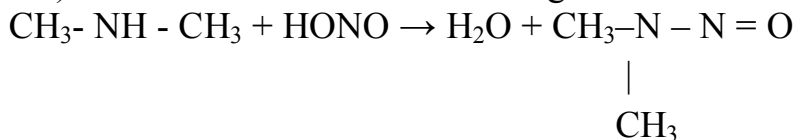
Aminlər əsaslılıq qüvvəsinə görə ammoniyakdan daha qüvvətlidir. Amin molekulunda alkillərin miqdarının artması ilə onlar daha qüvvətli əsas xassəsi kəsb edir, ikili aminlər müvafiq birli aminlərdən, üçlülər də ikililərdən qüvvətli əsas olur. Dördlü ammonium əsasları şiddətli qələvi xassəyə malik olur.

1. Aminlərə nitrat turşusu ilə təsir etdikdə:

a) birli aminlər birli spirt əmələ gətirir:



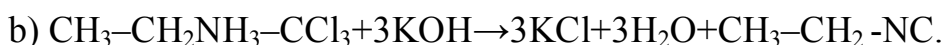
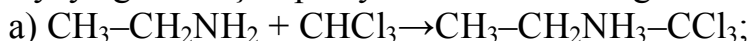
b) ikili aminlər nitrozamin əmələ gətirir:



c) üçlü aminlər nitrit turşusu ilə yalnız duzlar əmələ gətirə bilər.

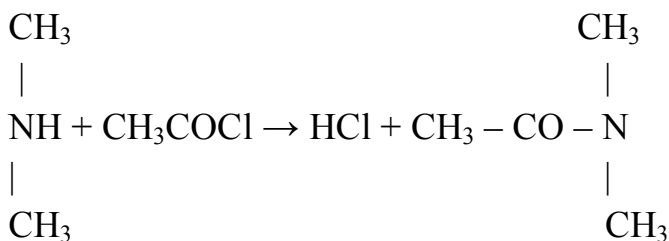
Bu reaksiya vasitəsilə birli, ikili və üçlü aminləri bir-birindən fərqləndirirlər.

2. Birli aminlər başqa aminlərdən fərqli olaraq xloroformla qələvi iştirakı ilə reaksiyaya girir və çox pis iyli izonitril əmələ gətirir:



4. Aminləri alkilhalogenidlərin təsiri ilə alkilləşdirib, onları ikili, üçlü aminlərə və dördvəzli ammonium törəmələrinə çevirmək olur.

5. Aminlərə turşu anhidridləri və ya xloranhidridləri ilə təsir etdikdə onları asilləşdirmək mümkündür.



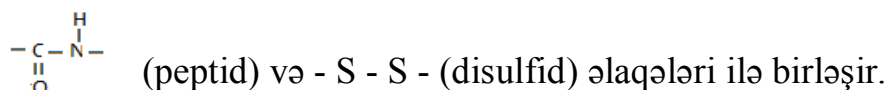
Üçlü aminlər bu reaksiyanı vermir.

ZÜLALLAR VƏ AMINTURŞULAR

Proteinlər adlanan sadə zülalların element tərkibi C, H, O, N, S; mürəkkəb proteidlərdə isə prostetik qrupun kimyəvi təbiətindən asılı olaraq, əlavə digər kimyəvi elementlərdən ibarətdir. Prostetik qrupu nəzərə almasaq zülallar 17 aminturşusu, 1 imin turşusu (prolin), 2 amid-asparagin və qlütamin aminturşu qalıqlarından ibarətdir.

Şerti olaraq sayca 20 aminturşu – standart aminturşuları adlanır. Başqa terminlə, onlara proteinogen aminturşuları da deyilir. Zülalların biosintezi prosesində həmin aminturşuları kodlaşdıran tripletlər mövcuddur. Bəzi zülal tiplərində 20 aminturşusunun törəməsi olan qeyri-standart – məsələn 4-hidroksiprolin, aminturşuları da mövcuddur. Bunlardan əlavə təbiətdə bəzi məlumatlara görə sayı artıq 400-ü keçmiş qeyri-proteinogen törəmə xarakteri daşıyan, tripleti olmayan aminturşu müşahidə edilmişdir ki, onlar zülalların tərkibinə daxil olmur.

Zülalların tərkibinə daxil olan aminturşuları, bir-biri ilə



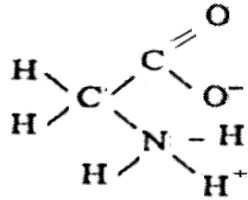
Zülal molekullarının quruluş səviyyəsindən asılı olaraq polipeptid zəncirləri digər – hidrogen, efir, spirt və s. tipli əlaqələr vasitəsilə də birləşir. Zülalı təşkil edən aminturşuların keyfiyyət və kəmiyyət tərkibi, onların tərkibinə daxil olan yan radikallar, prostetik qruplara məxsus digər kimyəvi qruplardan asılı olaraq müxtəlif rənglər əmələ gəlir. Həmin rənglərə, əmələ gələn kompleks maddələrə, çöküntü alındığı və onun xarakterinə əsasən, təcrübədə işlədilən zülal ilə onun qrupları haqda müvafiq nəticə çıxarmaq mümkündür. Keyfiyyət analizinin mahiyyəti də elə deyilənlərdən ibarətdir.

Aminturşular – karbon zəncirlərində hidrogen atomlarından birinin amin qrupu ilə (-NH₂) əvəz olunmuş karbon turşularının törəmələridir. Təbii aminturşuların əksəriyyətində amin qrupu karboksilə (-COOH) nisbətən α – vəziyyətdədir. Aminturşuların tərkibinə 1 imin (-NH), 2 amin, imidazol, quanidin kimi azotu olan qruplar, sulfhidril (-SH) və kükürd də daxil olur .

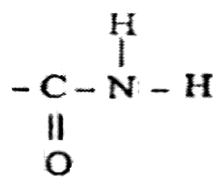
Canlı orqanizmlərdə müşahidə edilən, öyrənilmiş 200-ə yaxın, zülalların tərkibinə daxil olmayan, lakin maddələr mübadiləsində mühüm rol oynayan aminturşular tripletləri olmayan qeyri-proteinogen turşularla yanaşı öyrənilməkdə olan digər turşular da məlumdur.

Proteinogen aminturşular amin və karboksil olaraq iki funksional qrupa malikdir. Bir və iki əsaslı mono, diamin və s. qrupların sayına əsaslanan təsnifat növünün ədəbiyyatlarda ən çox rast gəlindiyini nəzərə alaraq, biz aşağıda

aminturşuların radikallara əsasən təsnifatını veririk. Bundan başqa amin turşuların ümumi olan bir cəhəti – amin və karboksil qruplarının eyni karbon atomu ilə birləşdiyini; yan zəncirlərin quruluşu, elektrik yükü və həllolma dərəcəsinin isə müxtəlifliyini nəzərə almaqla həmin təsnifatı veririk. Aminturşuların quruluşu ionlaşmış şəkildə göstərilmişdir.



Maddələr mübadiləsində mühüm rol oynayan, lakin zülalın tərkibinə daxil olmayan aminturşulardan koferment A-nın, karnozinin və anserinin bir hissəsini təşkil edən həm də sərbəst rast gəlinən β -alanin (β -aminopropion); sidik cövhəri, alkaloidlər, antibiotik qramisidinin biosintezində iştirak edən L-ornitin, (α , δ -diaminovalerian t); sidik cövhərinin biosintezi zamanı əmələ gələn aralıq məhsul kimi məlum olan, həmçinin, sərbəst, rast gələn, qarpız şirəsinin aminturşu L-sitrullin (α -amino – δ -karbamidovalerian t); bitkilərdə, məməlilərin beyində, bəzi suda-quruda yaşayan heyvanlarda, quşlarda tapılmış γ -aminoyağ turşusu və digər aminturşular da təsvir edəcəyimiz keyfiyyət reaksiyalarında müşahidə edilə bilər. Aminturşularda iki funksional qrup – karboksil (-COOH) və amin qrupunun (-NH₂) mövcud olması, onların kimyəvi xassələrini müəyyən edir. Su məhlullarında karboksil qrupunun protonu amin qrupuna keçir və aminturşusu qlisin misalında aşağıdakı şəkildə yazıla bilər.



Orqanizmdə həll olmuş halda olan aminturşular daxilən elə şəkildə ionlaşmış ki, eyni molekulda həm amin, həm də karboksil qrupu ionları mövcud olur və molekulda bu halda elektroneytraldır. Laboratoriya işlərini yerinə yetirərkən nəzərdə tutmaq lazımdır ki, turş mühitdə aminturşu özünü qələvi, qələvi mühitdə isə əksinə turşu kimi aparır. Çünki birinci halda karboksil qrupunun dissosiasiyası baş verə bilmir və molekul kationa çevrilir. Başqa sözlə, müsbət yüklənir. İkinci halda amin qrupu dissosiasiya edə bilmir, anion əmələ gəlir və aminturşu mənfi yüklənir.

Beləliklə, kimyəvi nöqtəyi-nəzərdən aminturşular amfoter elektrolitlərdir. Aminturşuların zülal molekulunda bir-biri ilə birləşməsi nəticəsində əmələ gələn

peptid əlaqələrinin xüsusi xarakter daşdığıını hələ 1888-ci ildə A.Y.Danilevski qeyd etmişdi.

Belə ki, C və N-u birləşdirən kimyəvi əlaqə adi əlaqələrdən fərqli olaraq özünü ikiqat rabitə kimi aparır və qismən qısadır. Onu müşahidə etmək üçün tətbiq olunan biuret reaksiyası aşağıda təsvir olunacaq. Qismən az sayda aminturşular qalıqlarından təşkil olunmuş peptidlər adlanan polimerləri, daha uzun polipeptidləri və müvafiq konformasiyaya malik sadə və mürəkkəb zülalları müşahidə etmək üçün çoxsaylı keyfiyyət reaksiyaları mövcuddur ki, dediyimiz kimi, onların tətbiqi nəticəsində müşahidə olunan molekul haqqında müəyyən informasiya əldə etmək mümkündür. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, istər sadə peptidlər, istərsə də protein və proteidlər mövcud olduqları mühitdən asılı olaraq (məsələn, mühitin pH-ı) mənfi və ya müsbət yüklənə bilər. Zülalların müxtəlif dərəcədə həll olması, hidrotasiya dərəcəsinin dəyişməsi, ona təsir göstərən başqa amillər keyfiyyət reaksiyalarının xarakteri, əmələ gələn rənglərin intensivliyi və s. üçün mühüm şərtlərdir.

Beləliklə, aşağıda təsvir edəcəyimiz hər bir iş, aminturşular və zülallar haqda müəyyən məlumat əldə etmək üçün bu və ya digər dərəcədə əhəmiyyətlidir.

Mövzu 7: Qarışıq funksiyalı üzvi birləşmələr, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi. Karbohidratlar.

Tərkibində müxtəlif funksiya daşıyan iki və daha çox qrupları olan birləşmələrə qarışıq funksiyalı birləşmələr deyilir. Bunlara misal olaraq oksitürşuları göstərmək olar. Oksitürşuların tərkibində turşu funksiyası daşıyan karboksil və spirt funksiyası daşıyan hidroksil qrupları vardır. Məsələn, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$ oksisirkə turşusu, $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ α - oksipropion turşusu və $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ β – oksipropion turşusu.

Normal yağ turşusundan α, β, γ – oksiyağ turşuları kimi üç izomer almaq olar.

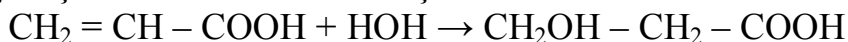
Bu oksitürşulara birəsaslı ikiatomlu oksitürşular deyirlər.

Birəsaslı ikiatomlu oksitürşuları almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər:

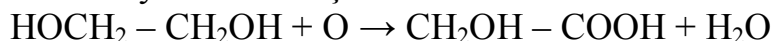
1) halogentürşulara əsaslar və ya su ilə təsir edilir:



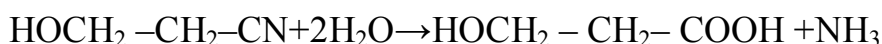
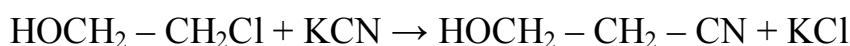
2) doymamış turşulara su molekulu birləşdirilir:



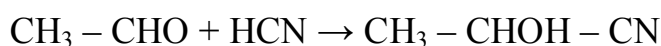
3) ikiatomlu spirtlər ehtiyatla oksidləşdirilir:



4) xlorhidrinlərə KCN ilə təsir edilir və alınan nitril sabunlaşdırılır:



5) aldehidlərə HCN ilə təsir edilir və alınan oksinitril sabunlaşdırılır:

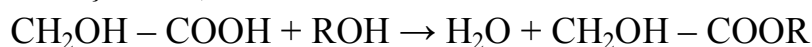


Oksitürşuların xassələri. Sadə oksitürşular qatı maye və ya bərk maddələr olub, suda yaxşı həll olurlar. Bunlar müvafiq doymuş birəsaslı turşulardan daha qüvvətli turşulardır.

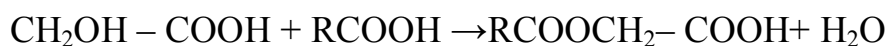
Oksitürşularda hidroksil və karboksil qrupları bir-birindən uzaqlaşdıqca, onların turşuluq qüvvələri zəifləyir.

Bunların tərkibində hidroksil və karbonil qrupları olduğu üçün, bunlar həm spirtlər, həm də turşulara xas olan reaksiyalara girirlər.

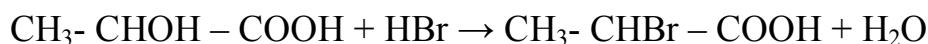
Məsələn, oksisirkə turşusu həm spirtlə, həm də turşu ilə reaksiyaya girir və iki cür ester əmələ gətirir. Bunlardan birində, yəni alkilqlikol esterinin alınmasında oksisirkə turşusu turşu kimi,



ikincidə isə yəni asilqlikol turşusu alınmasında oksisirkə turşusu spirt kimi reaksiyaya girmişdir.

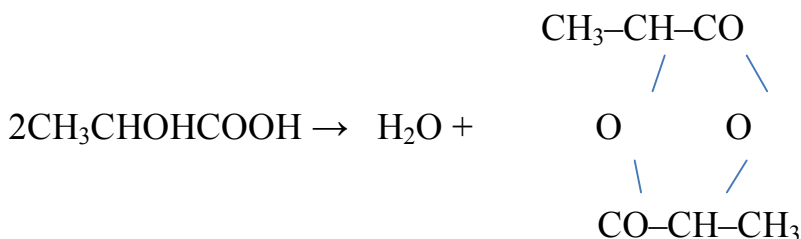


Hidrogenhalogenid turşusu ilə təsir etdikdə, oksiturşunun yalnız hidroksil qrupu halogenlə əvəz olunur:

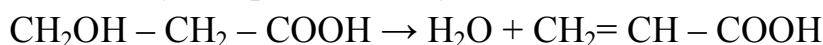


Bu reaksiyalardan başqa α, β, γ – oksiturşuların hər birinə məxsus xüsusi reaksiyalar da vardır ki, bu reaksiyalardan da suqıxma reaksiyalarını göstərmək olar.

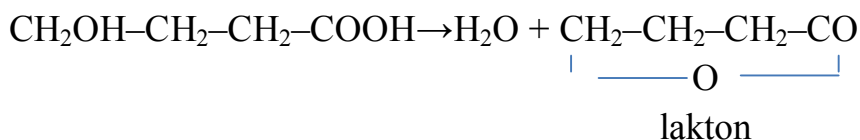
α – oksiturşuları qızdırdıqda onların iki molekulundan asanlıqla su molekulu ayrılır və nəticədə aşağıdakı tənlik üzrə tsiklik-laktidlər alınır:



β – oksiturşulardan su ayrıldıqda, onlar doymamış turşulara çevrilir:



γ – oksiturşular, eləcə də hidroksil ilə karboksil qrupları bir-birindən daha uzaqda olan oksiturşular suyu çox asanlıqla ayırır və qapalı birləşmə laktonlar əmələ gətirir.



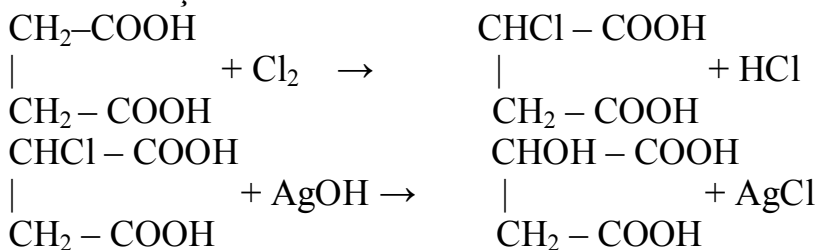
İkiəsəslı üçatomlu oksiturşular

Tərkibində iki karboksil və üç hidroksil qrupu olan turşulara ikiəsəslı üçatomlu oksiturşular deyirlər. Bunlara oksimalon və ya tartran turşusunu $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{COOH}$, monooksikəhrəba və ya alma turşusunu $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ misal göstərmək olar.

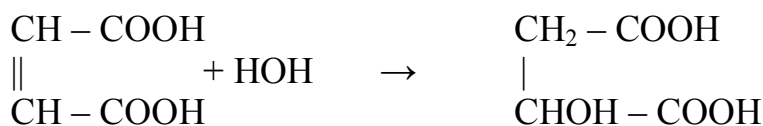
Bunların əhəmiyyətli nümayəndəsi alma turşusudur. Alma turşusunun d, l və r izomerləri vardır.

Bunlardan r alma turşusunu :

kəhrəba turşusundan



fumar və malein turşularından almaq olar.



Qeyri-fəal (r) alma turşusu 130⁰C-də əriyən və suda pis həll olan bərk maddədir.

l-alma turşusu almada, sumaqda, üzümdə və başqa meyvələrdə rast gəlinir. Bu alma turşusu, bərk maddə olub, asan kristallaşır, 100⁰C-də əriyir, suda yaxşı həll olur.

Sol alma turşusu, şirniyyat işlərində, limonad hazırlamaq üçün və boyaqçılıq işlərində işlənə bilər.

d-alma turşusu təbiətdə rast gəlmir. Onu r-alma turşusundan alırlar.

İkiəsəslı dördatomlu oksiturşular

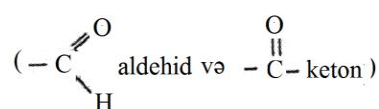
İkiəsəslı dördatomlu turşu – dioksikəhrəba turşuları və ya çaxır turşularıdır HOOC – CHOH – CHOH – COOH. Çaxır turşusunda iki asimmetrik karbon atomu olduğu üçün onun altı stereoizomeri (dörd fəal izomeri və iki rasemik forması) olacağını gözləmək olardı. Ancaq çaxır turşusu molekulunda müəyyən dərəcədə simmetriklilik olduğu üçün onun hamısı, dörd stereoizomer forması vardır. Bunlardan ikisi optik-fəal (sağ və sol) çaxır turşuları, üçüncüsü üzüm turşusu adlanan rasemik r forması və dördüncüsü mezoçaxır turşusu adlanan inaktiv (i) formasıdır.

§13. KARBOHİDRATLAR

Karbohidratlar təbiətdə, xüsusən bitkilər aləmində ən geniş yayılmış maddələrdir. “Karbohidrat” termininin meydana çıxması bu sinifin nümayəndələrinin öyrənilməsi zamanı ilkin tədqiqatlarda C, H və O elementləri nisbətlərinin C və suyun (H₂O) birləşməsinə uyğun gəlməsi ilə əlaqədardır və C_n(H₂O)_n formulu ilə ifadə oluna bilər. Sonradan məlum oldu ki, karbohidratların hamısı bu formulaya uyğun gəlmir. Buna misal ramnoza (C₆H₁₂O₅), 2-dezoksi-D-riboza (C₅H₁₀O₄), nadir və şaxələnmiş şəkildə olan streptoza (C₆H₁₀O₅) və s. ola bilər. Sonuncu şəkər molekuluna 2 aldehid və bir metil qrupu daxildir. Metil qrupu diqitoksoza da var. Bundan başqa karbohidratlara aid olmayan sirkə turşusu (C₂H₄O₂) yuxarıdakı formulaya uyğun gəlir. Beləliklə karbohidrat məfhumu tarixi ad kimi saxlanılmışdır.

Çoxatomlu spirtlərin aldehid və ketonları, onların polimerləri olan karbohidratlar energetik, plastik, müdafiə, dayaq, tənzimləyici, ehtiyat və s. mühüm funksiyalar daşıyan maddələr olmaqla yanaşı, orqanizmlərin həyat fəaliyyətini təmin etməkdə əhəmiyyətinə görə heç də zülallardan geri qalmır.

Sadə şəkərlər və ya monosaxaridlər (C_3-C_{10} aldo və keto şəkərlər) hidroliz olunmur. Onlardan α -D(+) qlükopiranoza təbiətdə sərbəst halda rast gəlinən ən davamlı şəkər kimi istisna olmaqla, qalanları maddələr mübadiləsi proseslərində I və II dərəcəli mürəkkəb şəkərlərdən əmələ gəlir. Fotosintez prosesi təbiətdə mövcud olan karbohidratların əsas mənbəyidir. Bundan başqa çoxlu digər biosintez yolları mövcuddur. Onlardan yağlar, zülallardan başlayan qlükoneogenezlər mühüm yer tutur. I dərəcəli poliozalar (oligoşəkərlər) və ondan çox monozadan ibarət II dərəcəli poliozalar (həqiqi qlikanlar homo- və heteropolisaxaridlər hidrolizə (qeyri-fermentativ və fermentativ) məruz qalaraq monomerləri olan müxtəlif sadə şəkərləri əmələ gətirir. Karbohidratlar xüsusən monozlar labil birləşmələrdir və üç əsas tip çevrilmələrə məruz qala bilər.



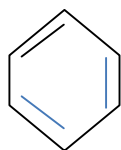
1. Karbonil qrupunun iştirakı ilə gedən oksidləşmə - reduksiya, əvəzlənmə reaksiyaları, şəkər turşularının alınması və s.
2. Hidroksil (spirt – OH) qruplarının iştirakı ilə gedən reaksiyalar. Buraya müxtəlif efirlərin karbonil törəmələrinin, uron turşularının, qlikozidlərin, anhidridlərin, dezoksişəkərlərin alınması ilə əlaqədar olan reaksiyalar.
3. Karbon skeletinin dəyişməsi ilə əlaqədar olan reaksiyalar. Buraya karbon skeletinin uzanması, qısalması, izomerlər əmələ gətirməsi, müxtəlif törəmələr və üzvi maddələrin digər siniflərinin nümayəndələrinin əmələ gəlməsi və s. misaldır. Monoşəkərlərin reaksiya qabiliyyəti funksional qruplardan, konformasiyalardan, reaksiya mühitindən və s.-dən asılıdır. Aşağıda nəzərdən keçirəcəyimiz keyfiyyət reaksiyaları əl əsasən karbon skeletinin dəyişməsi (3) karbonil qrupunun iştirakı (1) və bəzi digər spesifik xassələrə əsaslanır.

Mövzu 8: Aromatik karbohidrogenlər və onların törəmələri, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

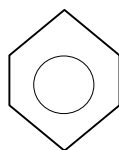
Molekulunda bir və ya bir neçə benzol halqası olan və C_nH_{2n-6} ümumi formuluna malik karbohidrogenlərə aromatik karbohidrogenlər və ya arenlər deyilir.

Arenlər də bir-birindən CH_2 qrupu ilə fərqlənən homoloji sıra əmələ gətirir. Bu sıra karbohidrogenlərin insanlara məlum olan ilk nümayəndələri xoş iyli olduğundan onlara tarixən aromatik karbohidrogenlər adı vermişdilər. Sonralar müəyyən edilmişdir ki, quruluşu və xassələri ilə, bu qrupa mənsub olan maddələrin çoxunda xoş iy yoxdur.

Altıbucaqlı qapalı quruluşda olan və hər bucaqda "CH" qrupundan ibarət olan karbohidrogenlərə aromatik karbohidrogenlər adı verilmişdir. Çünki bunların bəziləri ilk dəfə ətirli qatranlarda tapılmışdır və xoş (aromat) iylidir. Bunlardan ən sadəsi ümumi formulu C_6H_6 olan karbohidrogendir, buna benzol deyilir. Benzolun xassələrinin öyrənilməsi nəticəsində ona aşağıdakı quruluşlar verilmişdir:



Kekule forması



Müasir forma

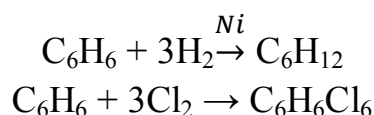
Bu quruluşlar benzolun bütün xassələrini izah edə bilməsə də, təklif edilən bütün quruluşların hamısından çox bu quruluşlar onun xassələrinə uyğun gəlir. Benzoldan bir hidrogen çıxdıqda alınan qalıq C_6H_5 – fenil adlanır.

Benzolu 1825-ci ildə Faradey kəşf etmişdir. O zaman Londonu işıqlandırmaq üçün daş kömürün quru distilləsindən alınan işıq qazından istifadə edilirdi. Işıq qazı balonlara doldurulub yandırılırdı. Müəyyən vaxt keçdikdən sonra qaz yanmır, balonun dibinə isə maye toplanır. Bu mayeni Faradey tədqiq edib onun tərkibində benzolu kəşf etmişdir.

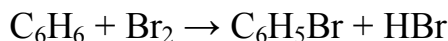
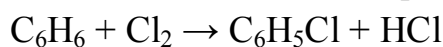
Hofman 1845-ci ildə benzolu daş kömür qatranından almışdır. Benzol suda həll olmayan, sudan yüngül, $80,4^{\circ}C$ -də qaynayan xoş iyli mayedir.

Benzol adi şəraitdə bromlu suyu və kalium-permanqanat məhlulunu rəngsizləşdirmir. Bu da benzolun doymuş birləşmələrin xassəsinə malik olduğunu göstərir.

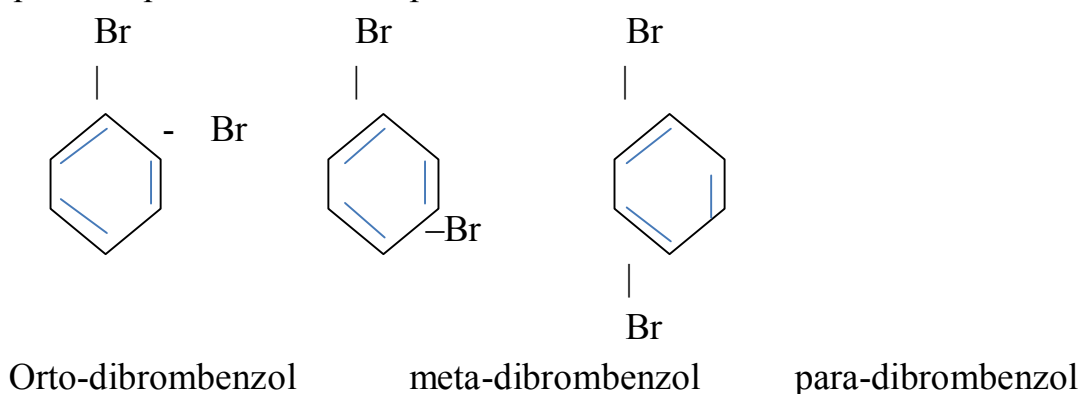
Müəyyən şəraitdə benzol 3 molekul hidrogeni, 3 molekul halogeni özünə birləşdirir.



Benzol əvəzətmə reaksiyasına asan daxil olur. Benzolun bir atom hidrogeni başqa elementin (Cl, Br və s.) bir atomu ilə əvəz olunduqda ancaq bir törəmə alınır.



Bunlar benzoldakı 6 hidrogen atomunun eyni xassəli olmasını göstərir. Benzolun iki atom hidrogeni başqa elementin iki atomu və ya iki atom qrupu ilə əvəz olunduqda alınan törəmənin üç izomeri olur. Əvəz olmuş atomlar və qruplar qonşu karbon atomlarına birləşmiş olduqda alınan törəmə orto izomer, əvəz olunan atomlar və qruplar bir-birindən bir karbon atomu uzaqda olduqda alınan törəmə meta izomer, əvəz olunan atomlar və qruplar bir-birindən iki karbon uzaqda olduqda alınan törəmə para izomer adlanır:

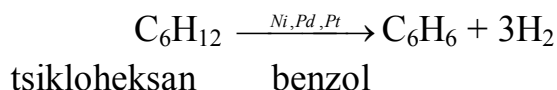


Benzolun və homoloqlarının alınması

1. M. Bertlo, N. D. Zelinski və B. A. Kazanski asetiləndən benzol almışlar. Bunun üçün asetilen boru içərisində 500-550⁰C-yə qədər qızdırılmış aktiv kömür üzərindən keçirilir və bunun nəticəsində 3 molekul asetilen trimerləşib benzola çevrilir:



2. N. D. Zelinski tsikloheksan və onun homoloqlarından benzol və onun homoloqlarının alınma üsulunu kəşf etmişdir. Bu üsul katalitik dehidrogenləşmə adlanır. Bu üsul üçün katalizator olaraq Pt, Pd, Ni işlədilir. Bu katalizatorların təsirindən tsikloheksan və onun homoloqlarından hidrogen atomları ayrılır, nəticədə tsikloheksan benzola və onun homoloqları isə benzolun homoloqlarına çevrilir.



3. Daş kömür qatranının quru distilləsindən aromatik karbohidrogenlər alınır. Daş kömür qatranının quru distilləsindən əsasən 4 fraksiya toplanır:

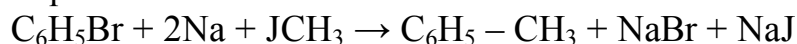
I – yüngül yağ fraksiyası 170⁰C-yə qədər toplanır. Bunun tərkibinin əsas hissəsi benzol, toluol və ksilollardan ibarətdir; fraksiyalı distillə vasitəsilə ksilollar bir-birindən ayrılır.

II – orta yağ fraksiyası 170-230⁰C-yə qədər temperaturda toplanır. Bunun tərkibində fenol və naftalin olur. Distillə ilə bunlar bir-birindən ayrılır.

III –ağır yağ fraksiyası 230-270⁰C arasında toplanan məhsuldur. Bunun tərkibində naftalin və başqa üzvi birləşmələr vardır.

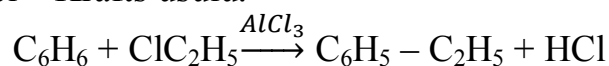
IV – antrasen yağı adlanır, 270-340⁰C-də toplanan məhsuldur. Bunun tərkibində antasen, fenantren və akridin olur.

4. Vyürs – Fittiq üsulu. Benzolun halogenli törəmələri ilə açıq zəncirli karbohidrogenlərin halogenli törəmələrinin qarışığına metal natriumun təsirindən benzolun homoloqları alınır:



Reaksiya efir mühitində aparılır.

5. Qustavson – Fridel – Krafts üsulu.



Bu üsuldən sənayedə geniş miqyasda istifadə edilir. Bu üsul üçün susuz alüminium-xlorid əvəzinə susuz bor-flüorid və ya qatı sulfat turşusu da işlədilir.

Aromatik karbohidrogenlər bir çox boyaların, dərmanların, partlayıcı maddələrin sintezi, lakların hazırlanmasında həll-edici kimi və motor yanacağı kimi işlədilir.

Bəzi sintetik kauçukun, liflərin və plastik kütlələrin istehsalı üçün bu birləşmələr əsas xammaldır.

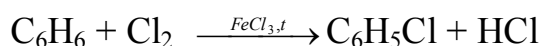
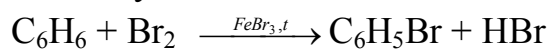
Arenlərin fiziki xassələri. Arenlər suda həll olmur. Benzol adi şəraitdə suda həll olmayan rəngsiz mayedir.

Benzol və onun homoloqları yaxşı həlledicilərdir. Arenlərin hamısı hisli alovla yanır. Arenlərin qaynama temperaturu molyar kütləsi artdıqca artır.

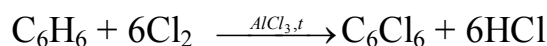
Arenlərin kimyəvi xassələri. Benzol və onun homoloqları üçün əvəzetmə, birləşmə, oksidləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

1. Ə v ə z e t m ə r e a k s i y a l a r ı .

Benzol nüvəsi çox davamlıdır. Üçvalentli dəmirin halogenidlərinin katalitik iştirakı ilə benzol əvəzetmə reaksiyasına daxil olur.

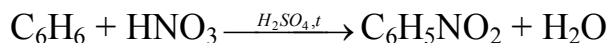


Yod bu tip reaksiyaya daxil olmur. FeCl₃-ü AlCl₃ ilə əvəz etdikdə benzolun bütün hidrogen atomları xlorla əvəz olunur.

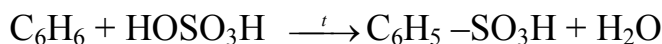


Heksaxlor benzol rəngsiz kristal maddədir, toxumların dərmanlanmasında istifadə olunur.

Benzolun qatı H_2SO_4 iştirakı ilə nitrolaşması da əvəzetmə reaksiyalarına aiddir.

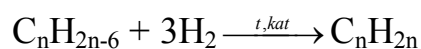
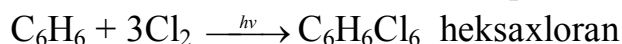


Benzolun sulfolaşma reaksiyası da əvəzetmə reaksiyalarına aiddir.



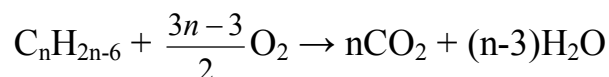
2. Birləşmə reaksiyaları.

Günəş işığının və ya ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə benzol birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Məsələn, benzol işıqda xloru birləşdirir.



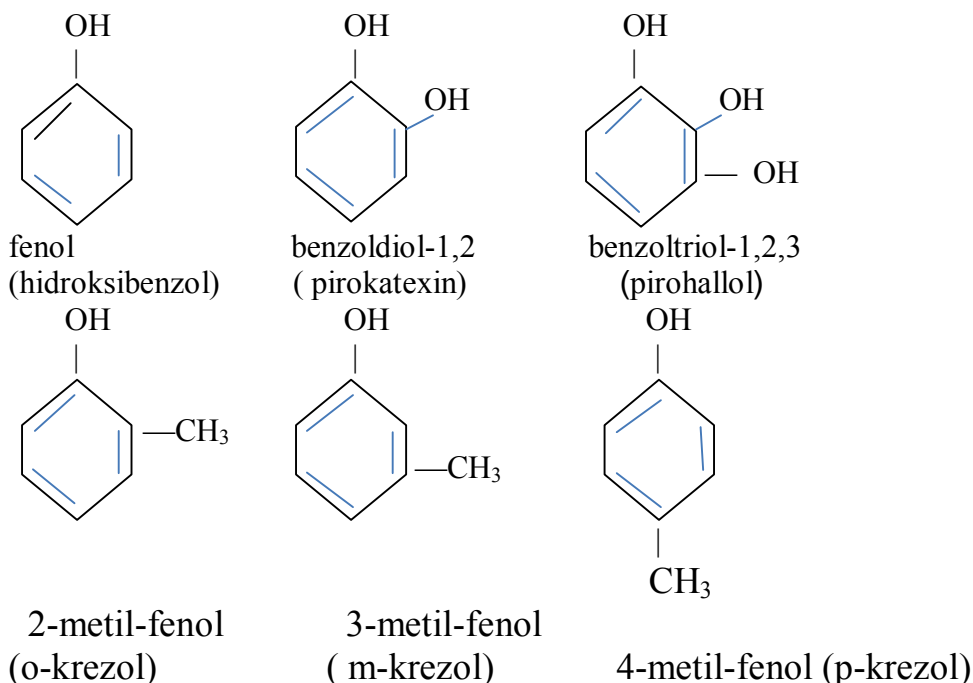
3. Oksidləşmə reaksiyaları

Benzol və onun homoloqları hisli alovla yanır. Arenlərin yanma reaksiyasının ümumi tənliyi aşağıdakı kimidir.



FENOLLAR

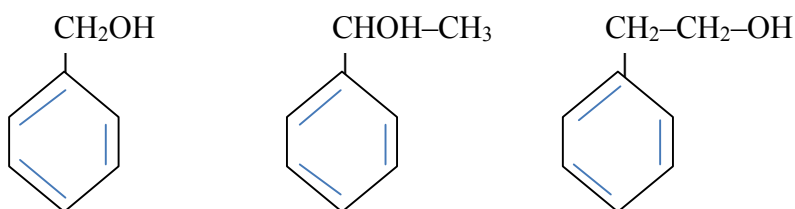
Aromatik karbohidrogenlərin benzol nüvəsindəki hidrogen atomlarının bir və bir neçə hidroksil qrupu ilə əvəz olunmasından alınan üzvi maddələrə **fenollar** deyilir.



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, pirohallol 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.

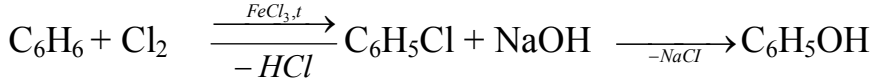


Fenolların quruluşu. Fenolda benzol nüvəsindəki karbon atomlarının hamısı (altısında) sp^2 hibridləşmə halındadır. Yəni, fenol molekulunda 18 sp^2 hibrid orbital, $5\sigma_{sp^2-s}$ rabitəsi var. Fenol molekulunda benzol nüvəsi hidroksil qrupundakı (-OH) oksigen atomunun bölünməmiş p-elektron cütünü özünə cəzb edərək O – H rabitəsinin elektron sıxlığının hidrogen atomundan oksigenə tərəf daha çox yerdəyişməsinə səbəb olur. Nəticədə hidrogenin əvəz edilməsi asanlaşır

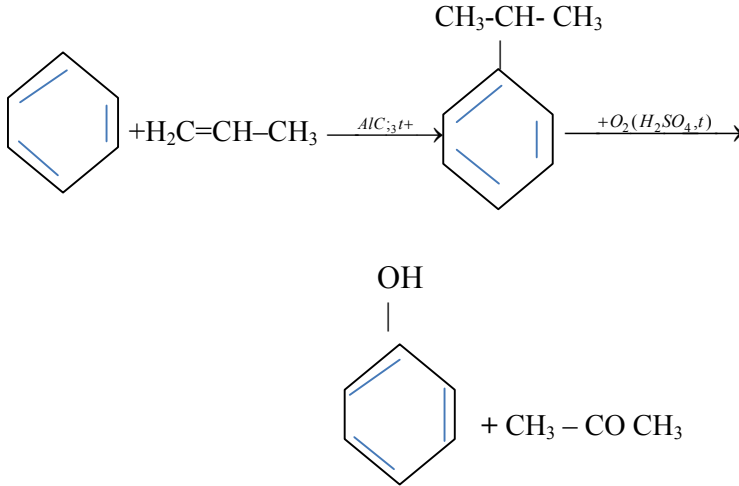
və fenol turşu xassəsi göstərir. Buna görə də fenolun suda məhlulu bəzən karbol turşusu adlandırırlar.

Alınma üsulları. Fenolu sənayedə əsasən üç üsulla alırlar.

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

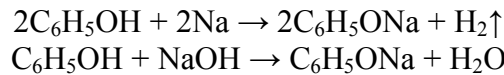


3. Kumolun (izopropilbenzolun) oksidləşməsi ilə.

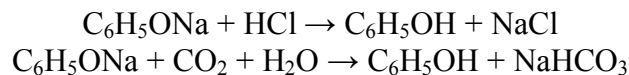


Fiziki xassələri. Fenol xarakterik kəskin iyli, rəngsiz, kristal maddədir, 49,9⁰C-də əriyir. Soyuq suda az, 70⁰C-də isə istənilən nisbətdə həll olur. Fenol çox zəhərlidir, güclü antiseptikdir, mikroorqanizmləri məhv etmək xassəsi vardır. Dəriyə düşdükdə gec sağalan yaralar əmələ gətirir.

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 rabitəsinin 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.

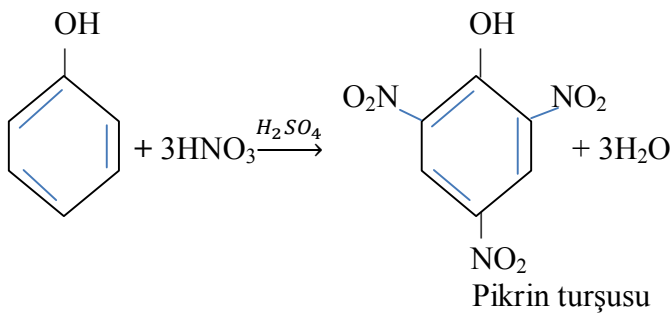
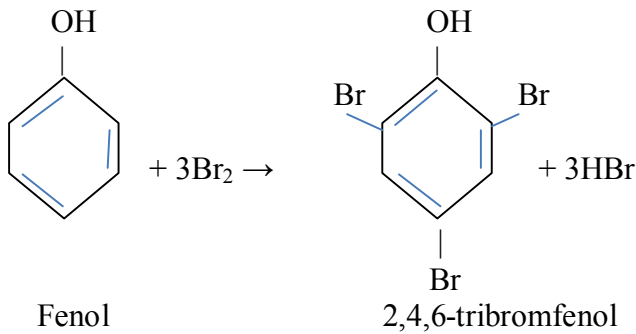


Fenolun dissosiasiya dərəcəsi suyun və doymuş spirtlərin dissosiasiya dərəcəsindən çoxdur. Lakin o zəif turşudur. Bu səbəbdən fenolyatlar asanlıqla mineral turşuların, hətta karbonat turşusunun təsirindən parçanır.

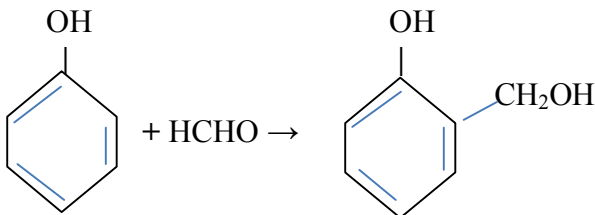


Benzol nüvəsinin daxil olduğu reaksiyalar. Fenolun hidroksil qrupu, öz növbəsində, benzol nüvəsinin 2, 4, 6 – vəziyyətindəki karbon atomlarında elektron sıxlığını artırır. Ona görə də həmin karbon atomlarındakı hidrogenlərə daha çox mütəhərriklik verir. Bu səbəbdən də həmin karbon atomlarında əvəzolma asanlıqla gedir. Məsələn, benzoldan fərqli olaraq fenol qızdırılmadan və katalizatorsuz bromlu su və nitrat turşusu ilə reaksiyaya daxil olub 2, 4, 6 vəziyyətində əvəz olunmuş fenol törəmələri əmələ gətirir:

Fenolda benzol nüvəsinin hidroksil qrupuna təsirini onun qələvilərlə neytrallaşma reaksiyasına daxil olması, əksinə hidroksil qrupunun benzol nüvəsinə təsiri isə Br, HNO₃ ilə 2, 4, 6 vəziyyətində əvəzetmə reaksiyasına daxil olması əks etdirir.

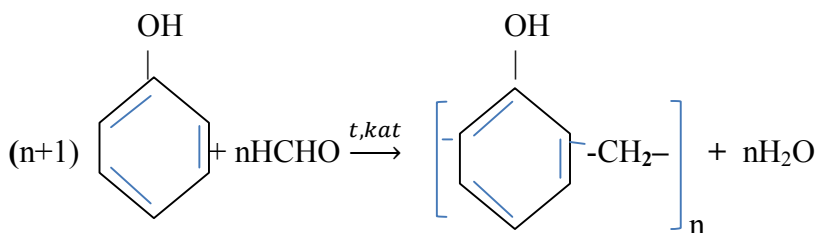


Hidroksil qrupunun benzol nüvəsinə təsiri fenolun formaldehidlə (CH₂O) reaksiyasında özünü göstərir. Reaksiya qələvi və ya turşu iştirakı ilə qızdırdıqda gedir.

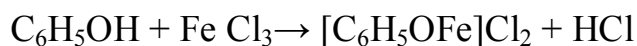


Fenolformaldehyd (oksimetilfenol)

Fenol, formaldehidlə polikondensləşmə reaksiyasına daxil olur.



Fenolun təyini. Fenolun vəsfi təyininə rəngli reaksiyalardan istifadə edilir. Fenol dəmir (III) xloridlə bənövşəyi rəng verir.



Fenolun tətbiqi. Fenol, fenol formaldehid qatranının, plastik kütlələrin, boyaların, dərmanların, partlayıcı maddələrin, kapronun, adipin turşusunun, antioksidləşdirici aşqarların alınmasında istifadə olunur. Fenol güclü antiseptik maddə olduğundan dezinfeksiyaedici kimi tətbiq olunur.

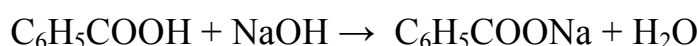
Aromatik spirtlərdən yeyinti və ətriyyat sənayesində, dərman maddələrinin alınmasında geniş istifadə olunur.

AROMATİK TURŞULAR

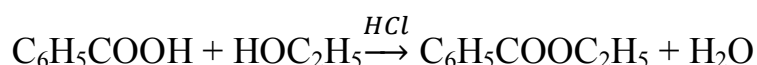
Molekulunun tərkibi aromatik radikal və bununla birləşmiş karboksil qrupundan ibarət olan üzvi birləşmələrə aromatik turşular deyilir.

Aromatik turşuların ən sadə nümayəndəsi benzoy turşusudur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

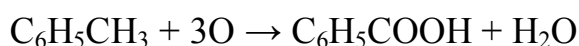
Benzoy turşusu ağ rəngli kristallik maddədir, soyuq suda pis, isti suda yaxşı həll olur. Sublimə edir, 121°C -də əriyir. Benzoy turşusu qələvilərlə duz əmələ gətirir.



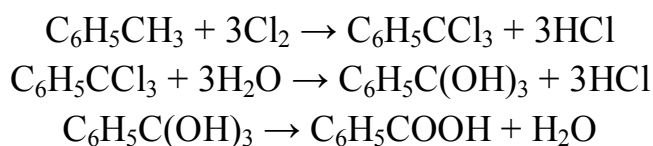
Benzoy turşusunun spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən mürəkkəb efir alınır:



Benzoy turşusu iki üsulla alınır. Bu üsullardan biri toluolun benzoy turşusuna oksidləşməsindən ibarətdir:



İkinci üsulda isə toluolu xlorlaşdırmaqla benzotriklorid alınır və bunun da sabunlaşmasından benzoy turşusu əmələ gəlir.

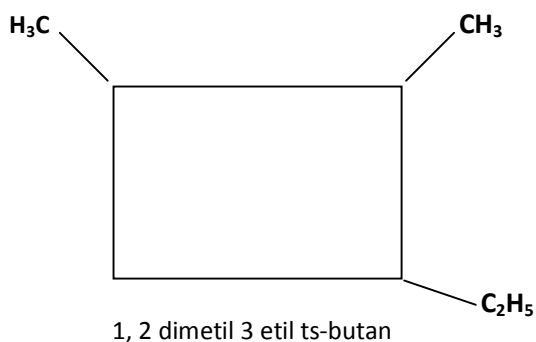
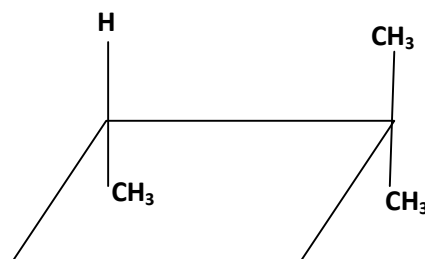
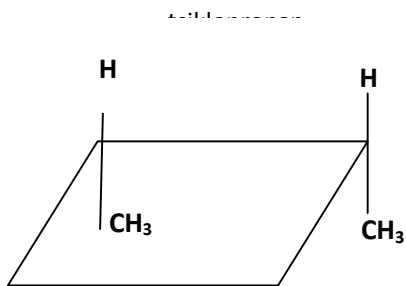
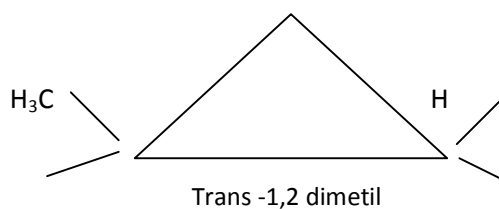
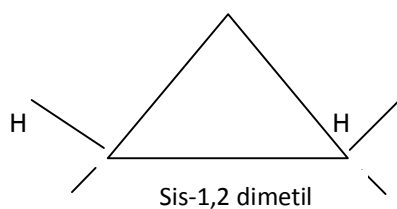
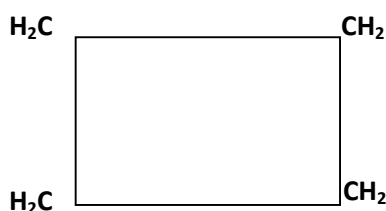
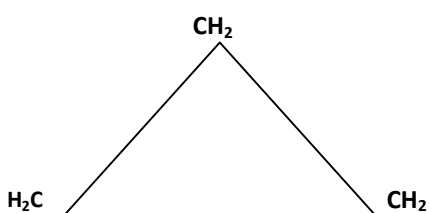


Mövzu 9: Tsikloparafinlər və heterotsiklik birləşmələr, quruluşu, alınma üsulları, fiziki – kimyəvi xassələri və tətbiqi.

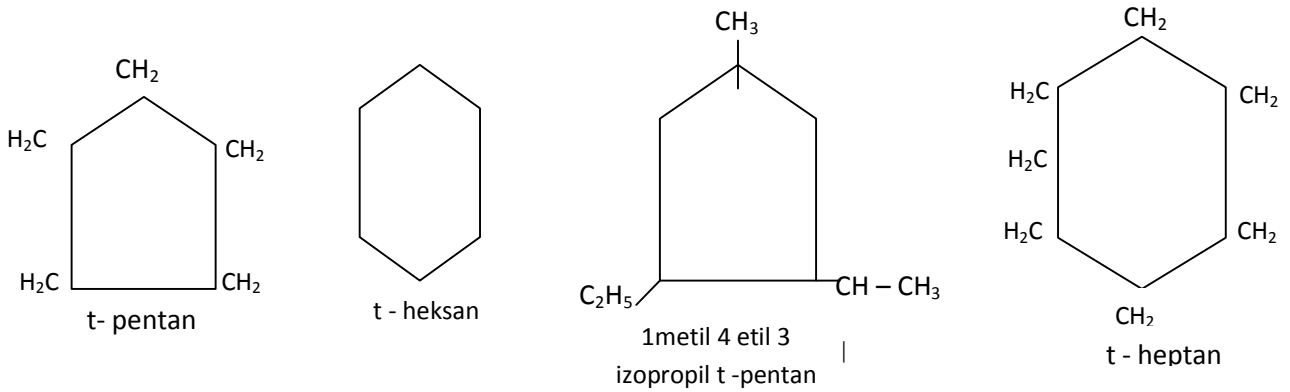
Aromatik k/h –lər istisna olmaqla bütün digər karbotsiklik birləşmələrə alitsiklik birləşmələr deyilir. Alitsiklik birləşmələr tsikloalkanların, terpenlərin, karatinoidlərin, steroidlərin təbii inseksidlərin ətirli maddələrin və s. tərkibinə aiddir.

Üzvlərin sayına görə alitsiklik birləşmələr 4 qrupa bölünür:

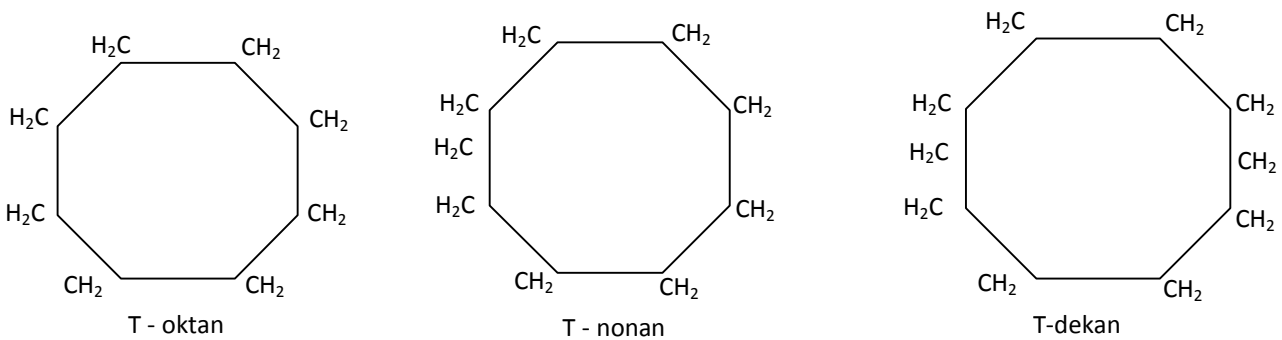
1. Kiçik tsiklər tərkibində 3,4 C-olan üzvlər



2. Adi tsiklər tərkibində 5-7 karbon olanlar



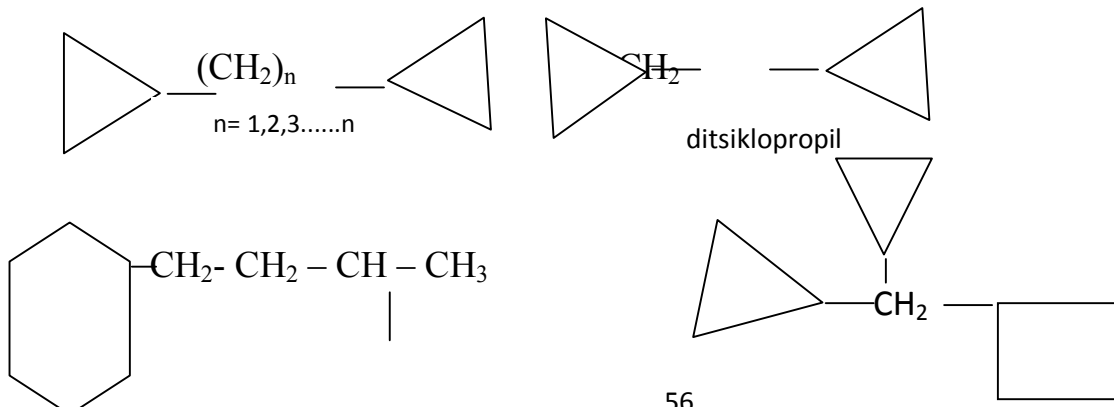
3. Orta tsiklər tərkibində 8-11 C-atomu olanlar



Əhəmiyyəti o qədər də böyük deyildir.

4. mürəkkəb tsiklər – tərkibində 11-dən çox C-atomu olan tsiklik birləşmələrdir. Belə birləşmələr təbiətdə az yayılmışdır. Molekulunda bir neçə tsiklik qruplaşma olan alitsiklik birləşmələr də mövcuddur. Onlarda aşağıdakı qruplara bölünürlər:

a) Tsikləri təcrid olanlar- belə birləşmələrdə tsikllər bir-birindən bir və ya bir neçə - CH₂ ilə birləşirlər:

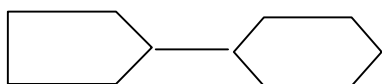




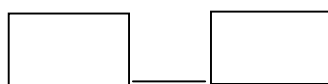
Di ts.-propil butilmetan

1 tsikloheksil 3 t-propil butan

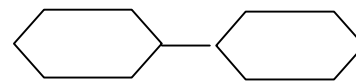
b) Tsikləri sadə C – C rabitəsi ilə bağlı olanlar



t-pentil, t - heksan

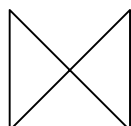
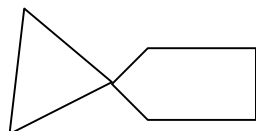


di ts. butan

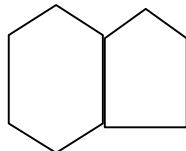
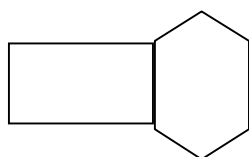


di ts. - heksan

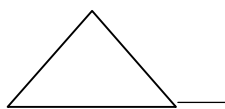
c) Bir ortaq atomu karbon olanlar (spiral sistemli)



d) İki ortaq karbon atomu olan tsikli birləşmələr



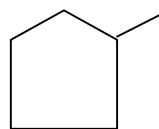
Ən əhəmiyyətli nümayəndələri 5 və 6 üzvləridir. Neftin tərkibində tapılmışdır. Bunlara naftenlərdə deyilir. Bu k/h-dən bir H-atomu qopardıqda radikalları alınır. (C_nH_{2n-1})



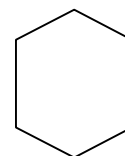
ts – propil



ts – butil

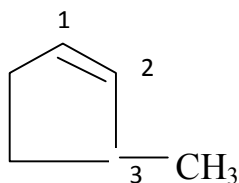


ts – pentil

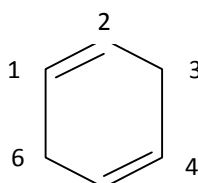


ts- heksil

Doymamış nümayəndələrindən vardır:



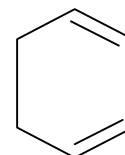
3 metil



1,4 tsiklo heksadien



ts. penten



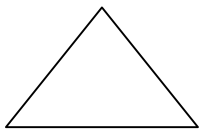
1, 3 tsiklo heksadien

Elektron quruluşu. Bayerin gərginlik nəzəriyyəsi.

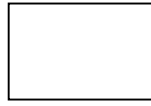
Tsikloalkanlarda sp^3 hibridləşmə mövcuddur. Ancaq tsiklopropanda bucaq 60° , tsiklobutanda 90° dərəcə olmalı idi. 1885-ci ildə alman alimi Bayer bu anlaşılmazlığı “gərginlik” nəzəriyyəsi ilə izah etdi. A.Bayerə görə tsikl əmələ gələrkən C – C rabitələri arasında bucaq tetraedrik bucaqdan ($109^\circ 28'$) nə qədər çox kənara çıxarsa onda tsiklin gərginliyi daha çox olar.

Tsiklin gərginliyinin aşağıdakı kimi ölçülər:

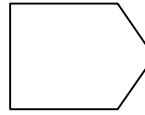
$$\alpha = \frac{1}{2} \left[109^\circ 28' - \frac{2(n-2)}{n} \cdot 90^\circ \right]$$



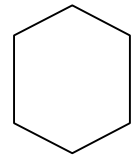
$24^\circ 44'$



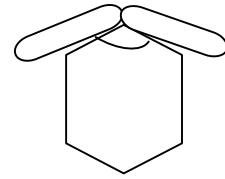
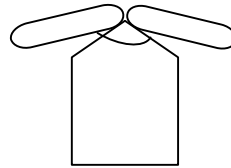
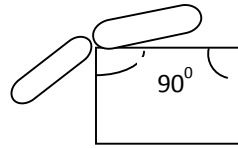
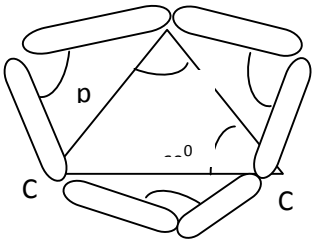
$9^\circ 44'$



$0^\circ 44'$

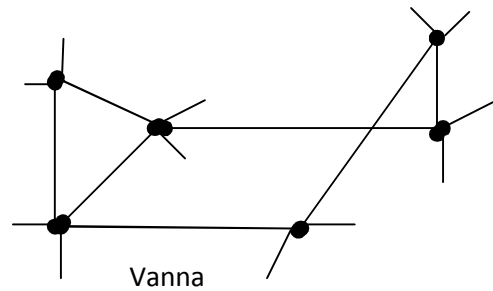
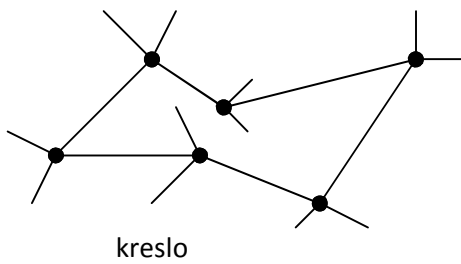


$-5^\circ 16'$



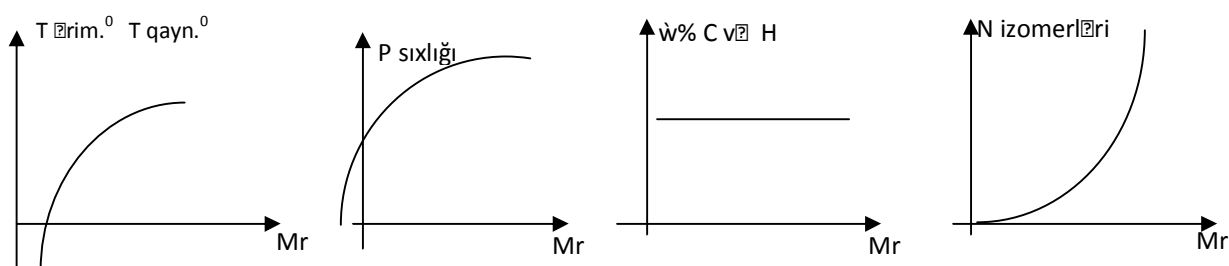
Gərginlik azdır

Karbon atomları qövsvari orbitallar əmələ gəlir. Altı bucaqlılar davamlı kreslo və vanna forması əmələ gətirir:



Bu iki forma asanlıqla bir-birinə keçə bilər. Kreslo forma da davamlıdır.

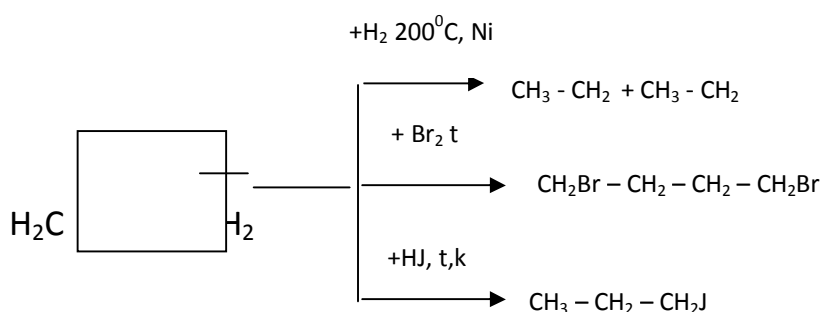
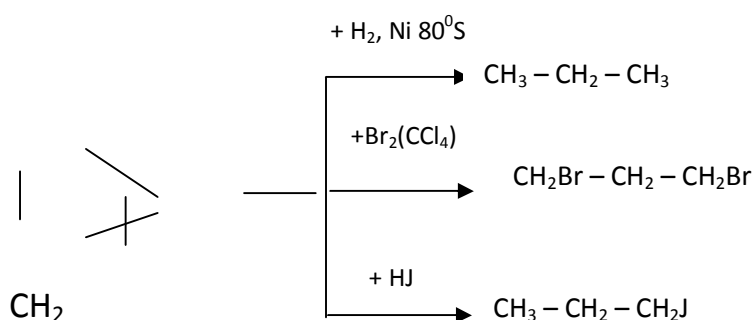
Fiziki xassələr: Tsikloalkanlarda molyar kütlə artdıqca ərimə, qaynama temperaturu sıxlığı izomerlərin sayı artır (ancaq yan zənciri olmayan ilk 4 nümay. üçün) ancaq C və H-in kütlə payı atomların sayı sabitdir.



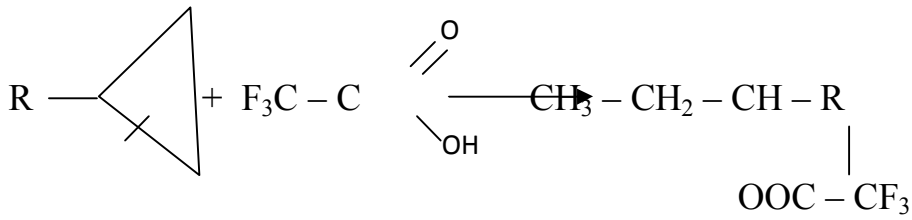
Tsiklopropan, tsiklobutan otaq temperaturunda qaz halında sonrakı nümayəndələri 5-10 maye, ali nümayəndələri bərk haldadır. Sıxlığı eyni C olan döymüş k/h-lər çoxdur.

Kimyəvi xassələri:

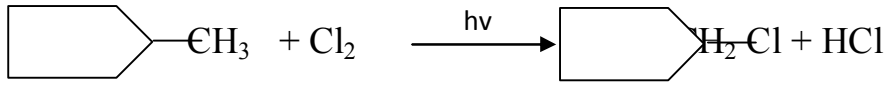
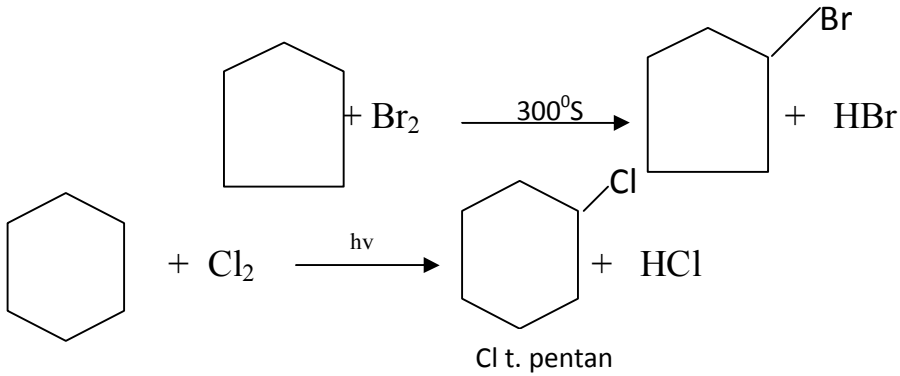
1. İlk nümayəndələrində tsiklopropanda və tsiklobutanda gərilmə daha çox olduğundan onlar birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar:



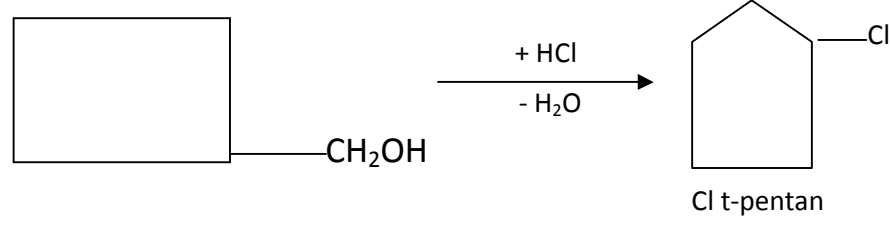
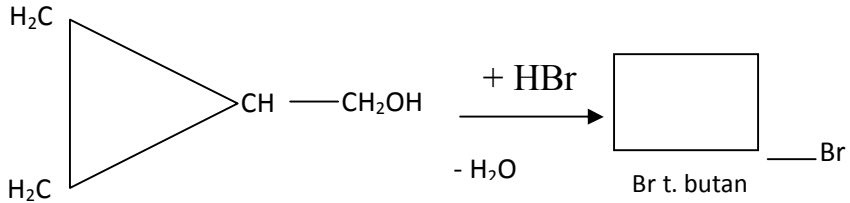
Tsiklopropan həlqəsi sirkə turşusunun flüor əvəzləyicisi törəmələri ilə qarşılıqlı təsirindən qırılaq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir .



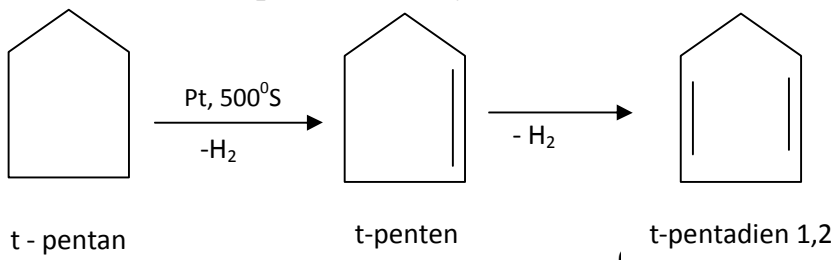
2. Tsiklopentan və tsikloheksanda əvəz olunma reaksiyaları xarakterikdir

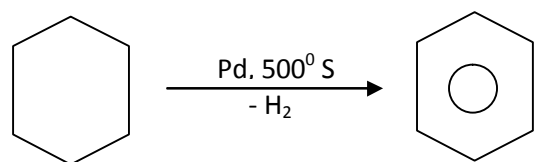


3. Tsiklin genişlənməsi reaksiyası Tsikloalkanların spirtli törəmələrinə Hhal təsir etdikdə tsikl bir zəncir böyüyür



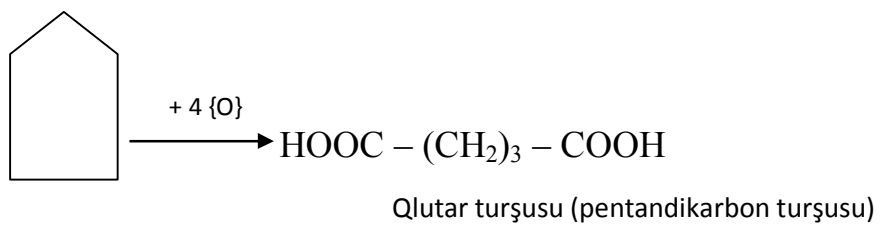
4. Dehidrogenləşmə reaksiyası – katalizator iştirakı ilə yüksək temperaturada doymamış tsiklik birləşmələrə çevrilirlər





t-heksan

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

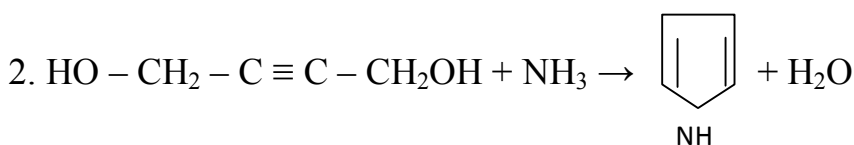
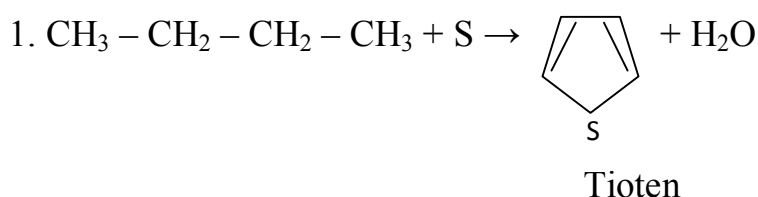


HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

Nomenklatura:

Son illər heterotsiklikləri adlandırmaq üçün yeni nom-a hazırlanmışdır. Bu nom-ya görə heteroatom önlüklər oksa – (o), tia – (s), aza – (N), tsiklik ölçüsü ir – (3), et – (4), ol- (5), in – (6) doymuşluq dərəcəsi isə adi nomenklaturada qəbul edilən şəkillərdə göstərilir. Ancaq azotlu doymuş heterotsikllərdə - in və - idin kimi fərqli şəkilçilər qəbul edilmişdir.

Beş üzvlü h/tsiklik birləşmələrin alınması:

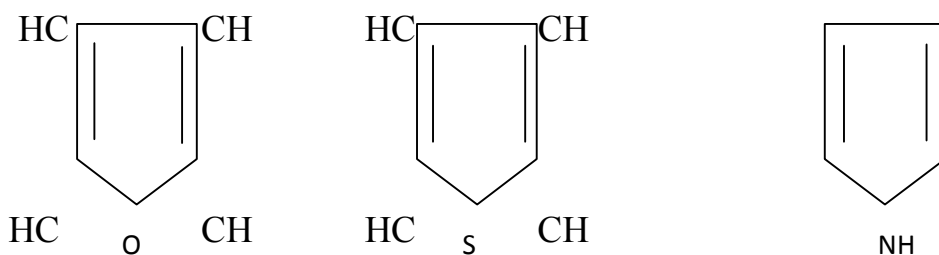


3. Furanı furdurolun dekarboksilləşməsindən alırlar. Furfurol sənayedə oduncağın və k/t –tı tullantılarının əsasən samanın, günəbaxan toxumu qabığının və s. turşu hidrolizindən alınır. Bu zaman polipentozalar hidroliz olunur. Sonuncuları dehidrotsiklləşməsindən isə furfurol əmələ gəlir.

Quruluşları: pirrol, furan və tiofenin formullarından ehtimal etmək olar ki, onlar uyğun olaraq qoşulmuş amin, sadə efir və sulfid xassəli olacaq. Lakin bu birləşmələrdə birləşmə reaksiyalarına meylik müşahidə olunmur. Məsələn, tiofen adi şəraitdə sulfidlərə xas. Oksidləşmə r-sına daxil olmur, pirrol isə aminlərə mənsub əsasi xassə göstərmir. Lakin bu h/tsiklər nitrolaşma, sulfolaşma, hogenləşmə, asilləşmə kimi E^+ əvəz olunma reaksiyalarına asan daxil olur.

Bu göstəricilər yuxarıdakı h/tsik-n aromatik xarakterli olmasını təsdiq edir.

Beş üzvlü heterotsiklik birləşmələr ən əhəmiyyətliləri.

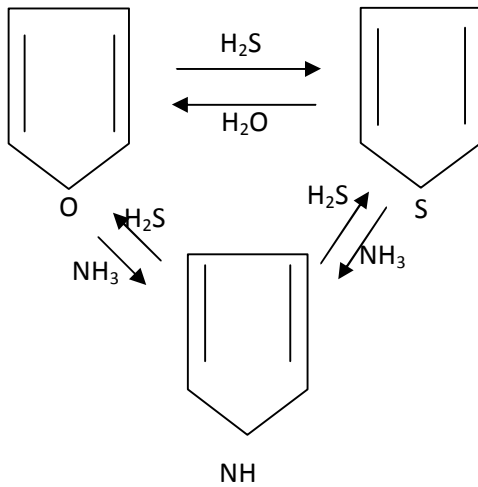


Furan

Tiofen

Pirrol

Al_2O_3 katal. 450°C su buxar təsiri ilə bir-biri ilə reaktivləşirlər:



Furan – monosaxaridlərin tsikilik quruluşunda olur.

Furfurol

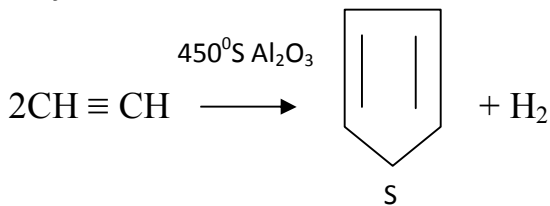
Pirosizet t-su

Radikalı furol adlanır, furol rəngsiz xloroform kimi iy verir.

$31,4^\circ\text{S}$ qaynanan maddədir. Suda həll olmur.

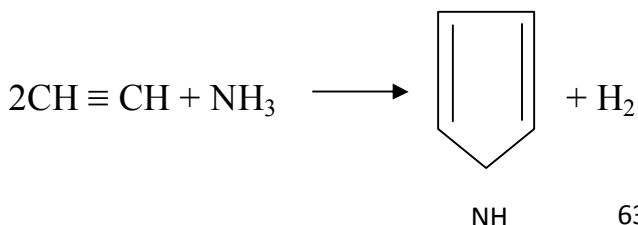
Furan və furfurol plastik kütlələr alınmasında. Başqa maddələrin sintezində istifadə olunur.

Tiofen: - daş kömür qətranında, benzol fraksiyasında alınır. Homoloqları neftdə olur. Zəif iyli (benzol iyi verir). 84°S qaynanan suda həll olmayan mayedir. Beşüzlərin ən möhkəmdir.

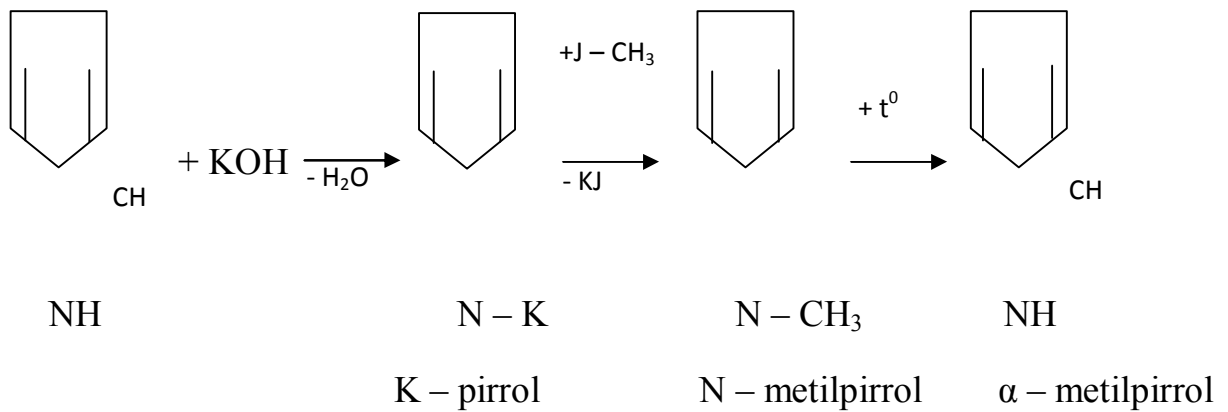


Tiofen və onun bir-dən dərman və boyaq maddələrin alınmasında istifadə olunur.

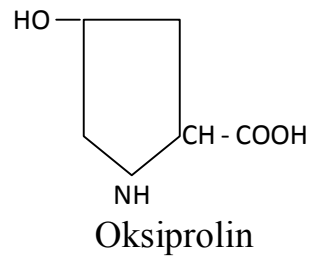
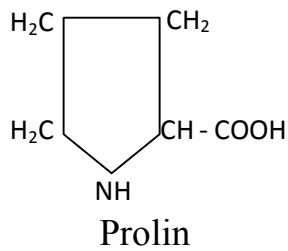
Pirrol: - xlorofilin, qanda olur, aminturşuların tərkibində, boyaqların, alkaloidlərin tərkibində olur.



Pirrol rəngsiz xloroform iyi verən, 131°S qaynayan mayedir. Havada oksidləşir, qaralır, zəif turşudur.



Pirrolin ən əhəm. bir. biri – pirolin və oksipirrolindir.



Təbiətdə ən əhəmiyyətli birləşmədir. 4 pirrol həlqəsi olan porfindir – qanınin hemində xlorofildə öddə, B_{12} – vitamində olur.

ALKALOIDLƏR

Aromatik tərkiibli birləşmədir (heterotsiklik) hansı ki az miqdarda fizioloji təsirə (dərman kimi), az miqdarda zəhərli təsirə malikdir.(əsas xəssəlidir)

Hazırda 2000 alkaloid bitkilərdən ayrılıb öyrənilibdir. Alkaloidlər oksigenli və oksigensiz olurlar.Tərkibinə görə:

- 1)Karbotsiklik – aromatik amin tipli
- 2)Kondensləşməmiş – piroolidin, pirimidin, piperidin tsiklində olurlar
- 3)kondensləşmiş -
- 4)Xinolinin törəmələri
- 5)İzoxinolinin törəmələri
- 6)İndolin törəmələri
- 7)İmidazolin törəmələri
- 8)Purinin törəmələri
- 9)Steroid alkaloidlər
- 10)Tərkibində başqa heter. olan alkaloidlər
- 11)Quruluşu müəyyən olunmayan alkaloidlə

Bu maddələr morfin və kadein mərkəzi sinir sisteminə təsir edir, onu tormozlaşdırır, maddələr mübadiləsini aşağı salır. Az dozada bağırsağ xəstəliklərində istifadə olunur. Çox qəbul etdikdə morfinizm xəstəliyi yaranır.

Mövzu 10: Fiziki kimyanın predmeti. Kimyəvi termodinamika. Termodinamikanın I qanunu. Termokimya.

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

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

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

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

$$\oint dx = 0$$

Getmə şəraitindən asılı olaraq aşağıdakı proseslər fərqləndirilir:

1. Proses zamanı $p = \text{const}$ olarsa, bu proses izobar
2. $V = \text{const}$ olarsa izoxor

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

Termodinamikanın I qanunu

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

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

Termodinamikanın I qanununu aşağıdakı kimi də ifadə etmək olar:

Sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına və sistemin iş görməsinə sərf olunur. 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 parametr proses zamanı həmin parametrin sabit qaldığını göstərir). Əgər sistemdə yalnız genişlənmə işi görülərsə onda, $W=p\Delta V$. Sonsuz

kiçik proseslər üçün $\delta W = pdV$ olur. (2) tənliyini sonsuz kiçik proses üçün yazıb, integrallasaq alarıq. (Nəzərə alaq ki, ideal qazlar üçün $p = \frac{nRT}{V}$).

Onda

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

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

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

Termokimya. Hess qanunu.

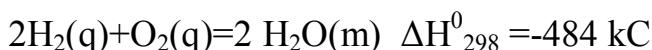
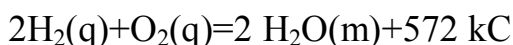
Kimyəvi reaksiyalar istiliyin ayrılması və ya udulması ilə müşayiət olunurlar. Reaksiya zamanı müşahidə olunan istilik miqdarına reaksiyanın istilik effekti deyilir. Adətən reaksiyanın istilik effekti dedikdə reaksiya tənliyində stexiometrik əmsallar qədər mol miqdarında götürülmüş maddələr reaksiyaya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

1. Termokimyəvi

2. Termodinamiki

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

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



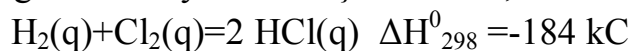
ΔH^0_{298} prosesin 298 K-də, atmosfer təzyiqində getdiyini göstərir. Qeyd edək ki, verilmiş bu reaksiyaların istilik effektlərinin fərqi 88 kC-dur ki, bu da 2 mol suyu maye halından qaz halına keçirmək üçün sərf olunan istilidir.



Termokimyada əmələ gəlmə və yanma istilikləri mühüm əhəmiyyətə malikdir.

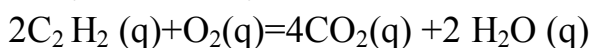
Verilmiş şəraitdə bəsit maddələrdən 1 mol mürəkkəb maddə əmələ gəldikdə müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **əmələ gəlmə istiliyi** deyilir. Hər hansı bir element bir neçə allotropik modifikasiya əmələ gətirirsə, verilmiş şəraitdə davamlı modifikasiya götürülür. Məs., karbon üçün qrafit, 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 $\Delta H^0_{f, 298}(\text{HCl}) = -92 \text{ kC/mol}$ 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 göstərilməlidir. Adətən nəzərdə tutulur ki, yanma zamanı CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_2 , üzvi maddələr yandıqda N_2 alınır. Tərifdən göründüyü kimi baş oksidlərin yanma istiliyi sıfıra bərabərdir.



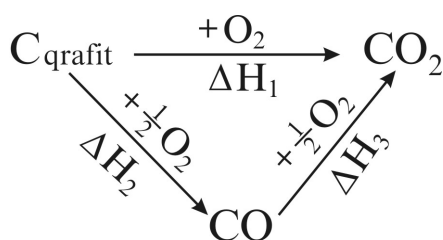
$$\Delta H^0_{298} = -2600 \text{ kC}$$

$$\Delta H^0_{c, 298}(\text{C}_2\text{H}_2) = -1300 \text{ kC/mol}$$

İndeksdəki c-yanma istiliyini göstərir.

Reaksiyalar adətən sabit təzyiq və ya həcmdə aparılır. Reaksiyanın izoxor və izobar istilikləri arasındakı əlaqəni müəyyən edək. Bildiyimiz kimi $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 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 dioksidə 2 cür oksidləşir. I halda qrafit 1 mol oksigenlə oksidləşərək karbon dioksidə çevrilir. II halda oksidləşmə mərhələli gedir. Qrafit əvvəlcə karbon monoksidə, sonra karbon dioksidə oksidləşir. Hess qanununa görə hər 2 yolla oksidləşmə zamanı istilik effektləri bərabər olduğundan $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ olur.

Hess qanunundan aşağıdakı mühüm nəticələr çıxır:

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

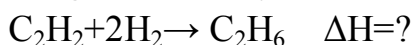


$$\Delta H_2 = \Delta H_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f(\text{SO}_3)]$$

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:



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

Reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı.

Kirxhof tənliyi.

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

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

$$C_p - C_v = R$$

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

İstilik tutumunun temperaturdan asılılığı məlumat kitabında aşağıdakı kimi verilir:

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

və ya

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

Burada a, b, d empirik əmsallardır.

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

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

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

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

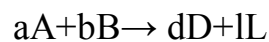
$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V \quad (2')$$

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

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

ν -stexiometrik əmsaldır.

Stexiometrik əmsal kimyəvi reaksiya tənliyində maddənin formulu qarşısındakı əmsala deyilir.



reaksiyası üçün

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

(2) tənliyindən görünür ki, $\Delta C_p > 0$ olarsa, $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ olur. Yəni, temperatur artdıqca istilik effekti artır.

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

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

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

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

Mövzu 11: Termodinamikanın II və III qanunu. Entropiya. Termodinamik potensiallar.

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 tsiklini 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.

Müxtəlif proseslər zamanı entropiya dəyişməsinin hesablanması

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

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

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

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

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

Müxtəlif proseslər zamanı entropiya dəyişikliyinə hesablanmasına baxaq.

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

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

olur.

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

2. İstənilən maddənin T_1 temperaturdan T_2 temperatura qızması zamanı entropiya dəyişikliyi belə hesablanır:

Əgər V sabitdirsə ($V=\text{const}$)

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

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

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

olar.

n mol maddə üçün

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

olacaq.

Əgər $P=\text{const}$ olarsa, onda

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

olar.

C_p -ni sabit qəbul etsək, onda

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

n mol maddə üçün

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

olar.

3. İdeal qazın iştirakı ilə baş verən proseslər . Bildiyimiz kimi

$$TdS=dU+pdV$$

$dU=nC_v dT$ və $P = \frac{nRT}{V}$ olduğundan.

Bu ifadəni yuxarıda nəzərə alsaq

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

alarıq. Tənliyi inteqrallayaq:

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

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

İdeal qazlar üçün $C_v = C_p - R$ və $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ olduğundan (1) tənliyini aşağıdakı kimi yazarıq:

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

Əgər proses sabit temperaturda baş verirsə. Onda (1) və (2) tənliklərindən

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

alınar.

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

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

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

Proses sabit təzyiqdə baş verirsə (2) tənliyinə görə

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

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

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

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

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

olar. Entropiya dəyişikliyi additiv kəmiyyət olduğuna görə ümumi entropiya dəyişikliyi

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

olur.

Bunu nəzərə alsaq, tənlik aşağıdakı şəkllə düşər.

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

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

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

Burada x_1 və x_2 1 və 2 qazının mol paylarıdır.

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

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

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

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

olur.

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

k-Bolsman sabiti

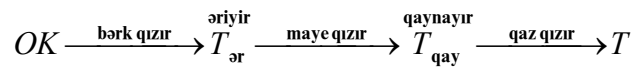
$$k = \frac{R}{N_A}$$

W-termodinamik ehtimalıdır.

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

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

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



Entropiya dəyişikliyi aşağıdakı kimi olacaqdır.

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

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

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

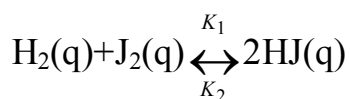
Göründüyü kimi, əgər maddə polimorf çevirməyə məruz qalmırsa, onun verilmiş temperaturda entropiyasını hesablamaq üçün bərk, maye, qaz halındakı istilik tutumunun, ərimə və qaynama entropiyalarının qiymətini bilmək lazımdır.

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

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

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

HJ sintezi reaksiyasına baxaq:



Düz reaksiyanın sürəti

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

Əks reaksiyanın sürəti

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

k_1 , k_2 düz və əks reaksiyaların sürət sabitləridir.

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

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

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

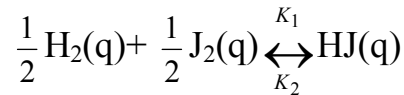
Buradan

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

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

\bar{C} qatılığın tarazlıq qatılığı olduğunu göstərir.

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



Onda

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

Göründüyü kimi, tənlikləri müqayisə etsək

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

olduğunu görürük. Tarazlıq sabitinin qiyməti kimyəvi tənliklə şərtlənir.

Yuxarıdakı tənliyin tarazlıq sabitinin vahidi yoxdur.

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



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

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

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

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

K_p və K_c arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün

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

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

Bu ifadəni K_p -nin tənliyində yazaq

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

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

$$\Delta v = \sum v_{i, məh} - \sum v_{i, bas}$$

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

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

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

tənliyindən görünür ki,

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

olarsa, onda $\Delta G < 0$ olur və reaksiya düz istiqamətdə baş verir. Əgər

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

$\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_D^d P_B^b} > \ln K_p$ olarsa, $\Delta G > 0$ olur və düz reaksiya mümkün deyil. Bu halda əks

reaksiya üçün $\Delta G < 0$ olduğundan əks reaksiya mümkündür.

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

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

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

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

Helmholts tənliyində yazmaq:

$$\begin{aligned} RT \left(\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_D^d P_B^b} - \ln K_P \right) &= \Delta H + RT \ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_D^d P_B^b} - \\ &- RT \ln K_P - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta H}{RT^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Sonuncu tənlik **reaksiyanın izobar tənliyi** adlanır.

Əgər tarazlıq sabiti qatılıqla ifadə olunarsa, onda

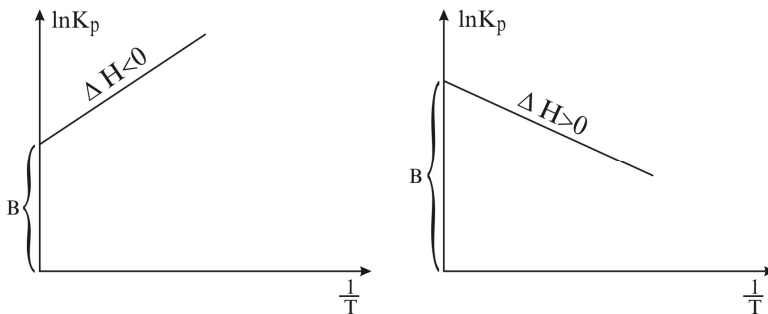
$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

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

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

Tənlikdən görüldüyü kimi $\ln K_P$ $\frac{1}{T}$ -dən xətti asılıdır. Həmin asılılığın

qrafiki aşağıdakı kimidir:



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

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

Reaksiyanın izoterm tənliyində ilkin təzyiqləri vahidə bərabər qəbul etsək:

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

ΔG^0 -reaksiyanın standart Gibbs enerjisidir.

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

olduğunu nəzərə alsaq $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ alarıq. Sonuncu və (5) tənliyindən

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

alarıq. Bu onu göstərir ki, tarazlıq sabitinin loqarifminin $\frac{1}{T}$ -dən asılığını bilməklə reaksiyaların standart termodinamiki funksiyalarının qiymətlərini hesablamaq olar. (4) tənliyi kimyəvi tarazlığa temperaturun təsirini xarakterizə edir. Tənlikdən görüldüyü kimi, əgər $\Delta H=0$ olarsa

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

və ya

$$\frac{\ln K_{p_2}}{\ln K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

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

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

$$P_i = x_i P$$

Burada P_i - i maddəsinin parsial təzyiqi;

x_i - onun mol payı;

P - ümumi təzyiqdir.

Sonuncu tənliyi K_p -nin ifadəsində yazsaq alarıq:

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

Bu tənliyi loqarifləyək:

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

Sonuncu tənliyi sabit temperaturda təzyiqə görə differensiallayaq:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P}\right)_T + \Delta v \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T$$

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

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

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

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

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

$\Delta v < 0$ olduqda $\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} > 0$ olur.

Təzyiq artdıqca K_X artır. Yəni, tarazlıq məhsulları tərəfə yönəlir.

İdeal qaz qanuna görə

$$p\Delta V = \Delta vRT$$

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

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

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

Bildiyimiz kimi, izolə olunmuş sistemlərdə prosesin istiqamətini entropiya dəyişikliyi müəyyən edir. Qapalı sistemlərdə prosesin istiqamətini termodinamik potensiallar müəyyənləşdirir. Termodinamik potensiallar enerji ölçüsünə malik olur, verilmiş şəraitdə özbaşına gedən proseslər zamanı onların qiyməti azalır,

proses tarazlıqda olduqda dəyişmələri sıfıra bərabər olur. Tanıdığımız funksiyalar - daxili enerji və entalpiya termodinamsik potensiallardır. Bildiyimiz kimi

$$TdS \geq dU + pdV$$

Buradan

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

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

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

olur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$H=U+pV$$

olduğunu (3) tənliyində nəzərə alaraq. Onda

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

alınar.

(3) tənliyini diferensiallayaq

$$dG=dH-TdS-SdT$$

Bu ifadədə

$$dH \leq TdS+Vdp$$

olduğunu nəzərə alaraq, onda

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

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

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

olarsa, proses özbaşına gedir. Yəni bu proses mümkündür.

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

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

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

$$dF=dU-TdS-SdT$$

$$dU \leq TdS-pdV$$

olduğunu nəzərə alaraq

$$dF \leq -SdT-pdV$$

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

Kimyəvi termodinamikada xarakteristik funksiyalardan geniş istifadə edilir. Xarakteristik funksiyalar elə funksiyalara deyilir ki, onların və onların təbii dəyişənlərinə görə xüsusi törəmələrinin vasitəsilə sistemin halını tam xarakterizə

etmək mümkün olsun. Xarakteristik funksiyalar kimi Gibbs və Helmholtz enerjilərindən geniş istifadə olunur. Gibbs enerjisinə temperatur və təzyiqin funksiyası kimi baxaq:

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

Tənliyi differensiallayaq

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

Tarazlıq halı üçün

$$dG = -SdT + Vdp$$

olduğundan, sonuncu tənliklərdən

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

alırıq.

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

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

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

Onda

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

Tarazlıqda gedən proseslər üçün

$$dF = -SdT - pdV$$

olduğundan

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

olar. Başqa sözlə F-xarakteristik funksiyadır.

$G=H-TS$ tənliyində

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

olduğunu nəzərə alaq. Onda

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

alınar. Sonuncu ifadəni 2 hal üçün yazmaq

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

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

Bu tənliklərdən

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

alınar. Sonuncu Gibbs-Helmholts tənliyi adlanır.

Mövzu 12: Kimyəvi kinetika və kataliz. Kimyəvi tarazlıq.

Raul və Vant – Hoff qanunları.

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

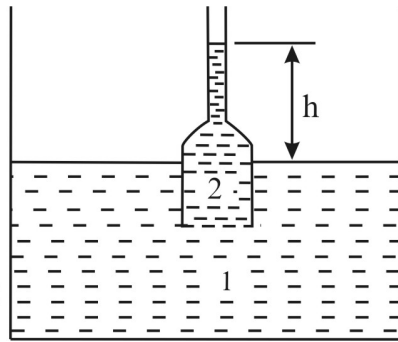
İdeal məhlullar əmələ gələrkən istilik effekti və həcm dəyişikliyi müşahidə olunmur. Yəni,

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

Məhlulların kolloqativ xassələri

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

Osmos təzyiqinin mahiyyətini başa düşmək üçün osmos təzyiqini ölçmək üçün istifadə edilən osmometrin quruluşuna baxaq. 1 qabında təmiz həlledici, 2 qabında məhlul yerləşir. İlkin halda məhlulun və həlledicinin səviyyələri eynidir. Bildiyimiz kimi, diffuziya maddələrin mühüm fiziki xassəsidir. 2 qabının aşağısı yarımkeçirici membranla örtülmüşdür.



Bu membran həlledici molekullarını keçirir, həll olan maddə molekullarını keçirmir. 1 qabında həlledicinin (suyun) qatılığı 2 qabındakına nisbətən böyük olduğundan vahid zamanda 1 qabından 2 qabına diffuz edən su molekullarının sayı 2 qabından 1 qabına diffuz edən su molekullarının sayından çox olacaqdır. Nəticədə 2 qabında mayenin hündürlüyü artacaqdır. Hidrostatik təzyiqin təsiri nəticəsində 2 qabından 1 qabına keçən su molekullarının sayı artacaqdır. Hidrostatik təzyiqin müəyyən qiymətində 1 qabından 2 qabına və 2 qabından 1 qabına vahid zamanda keçən su molekullarının sayı bərabər olacaqdır. Bu təzyiq müəyyən h hündürlüyündə (şəkildə verilib) yaranacaqdır. Hidrostatik təzyiqin bu qiymətinə osmos təzyiqi deyilir. Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, duru məhlullar üçün osmos təzyiqi həll olan maddə qaz halında olub məhlulun həcmi tutarkən yaratdığı təzyiqə bərabərdir:

$$pV=nRT$$

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

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

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

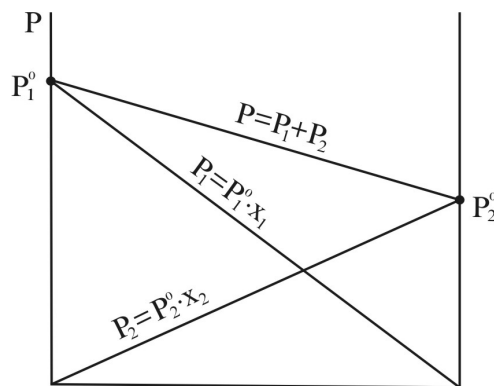
Buradan

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

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.

$$P_2 = k \cdot x_2$$

$$k \neq P_2^0$$

Qeyri-ideal məhlullar ideal məhlullardan 2 cür kənara çıxırlar.

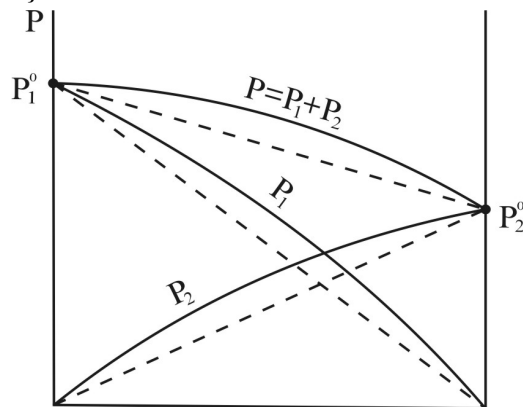
a) Müsbət kənaraçıxma

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).

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

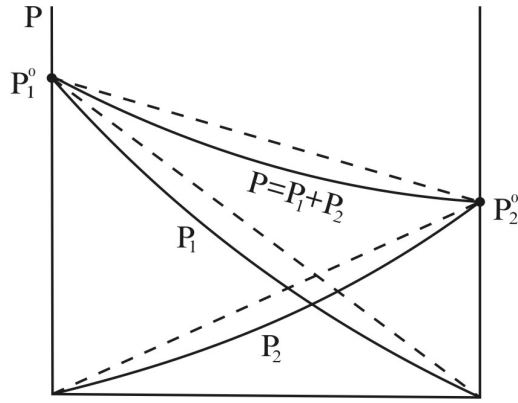
Nəticədə məhlullar üzərində doymuş buxar təzyiqi ideal məhlullara nəzərən daha böyük qiymətə malik olur və təzyiqin tərkibdən asılılıq diaqramlarında qabarıq əyrilər müşahidə olunur:



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.

$$\pi = cRT$$

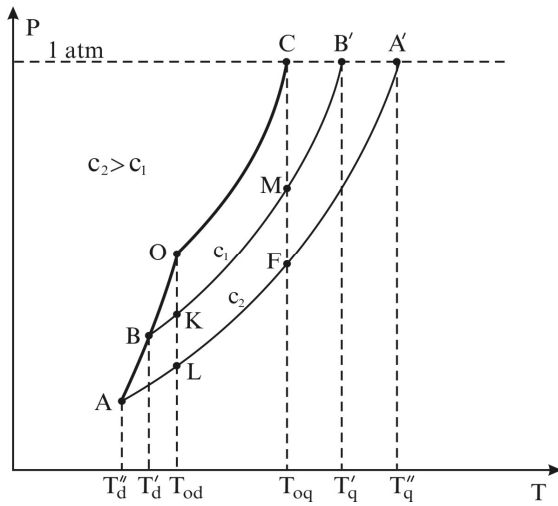
Osmos təzyiqi canlı orqanizmlərdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Canlı orqanizmlərdə toxumaların quruluşu, bitkilərdə turqor hadisəsi, bitkilərin gövdələrinin, yarpaqlarının quruluşu osmos təzyiqi ilə əlaqədardır. Bitkilərdə osmos təzyiqinin qiyməti 2-50 atmosfer, bəzi səhra bitkilərində 100 atm-ə qədər 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 yarımkəçirici xassəyə malikdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığına bərabər olan məhlulə salsaq, onda hüceyrənin quruluşunda dəyişiklik baş verməyəcəkdir. Bu cür məhlullara **izotonik məhlullar** deyilir. Əgər hüceyrəni molyar qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlulə salsaq, su molekullarının hüceyrədən məhlulə keçidi daha yüksək olacaqdır. Nəticədə hüceyrə büzüləcəkdir, **plazmoliz** baş verəcəkdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından az olan məhlulə salsaq, məhlulədən 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' ayrılırları 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 -nın 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. Adı 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 ücbucaqlarının 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.

Kimyəvi kinetika

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

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

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

g -reaksiya sürəti;

V - həcm;

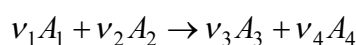
n - mollar sayı;

t - zaman.

Əgər reaksiya qabının həcmi sabitdirsə. Onda

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

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



reaksiyası üçün kütlələrin təsiri qanununa görə

$$g = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \quad (1)$$

olar.

k - reaksiyanın sürət sabitidir. k -nın fiziki mənasını müəyyən etmək üçün $C_{A_1} = C_{A_2} = 1$ halına baxaq. Bu halda $g = k$ olur.

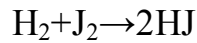
Yəni, reaksiyanın sürət sabiti reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqları vahidə bərabər olduqda reaksiyanın sürətinə bərabərdir. Qeyd edək ki, sürət sabiti maddənin təbiətindən asılı olub, qatılıqdan asılı deyil. Ona görə də müxtəlif reaksiyaların sürətini k -nın qiymətinə görə müqayisə edirlər.

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

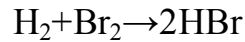
Reaksiyanın tərtibi reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığına görə, yəni $g = f(c)$ asılılığına görə müəyyənləşir. Maddələrə görə və reaksiya tərtibi fərqləndirilir. Reaksiyanın tərtibi maddələrə görə tərtiblərin cəminə bərabərdir. Reaksiyanın maddəyə görə tərtibi $g = f(c)$ asılılığında maddənin qatılığının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

$$n = n_1 + n_2$$

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

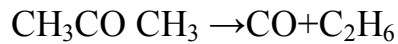
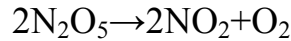


reaksiyası 2 tərtilidir.



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

Dönməyən 1 tərtili reaksiyaların kinetikasına baxaq. Bunlara misal olaraq



reaksiyalarını göstərmək olar. Bir tərtili reaksiyalar ümumi halda

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

tənliyinə tabe olurlar. Dəyişənləri qruplaşdıraraq:

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

Tənliyi inteqrallayaq:

$$-\ln c = kt + \text{const}$$

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

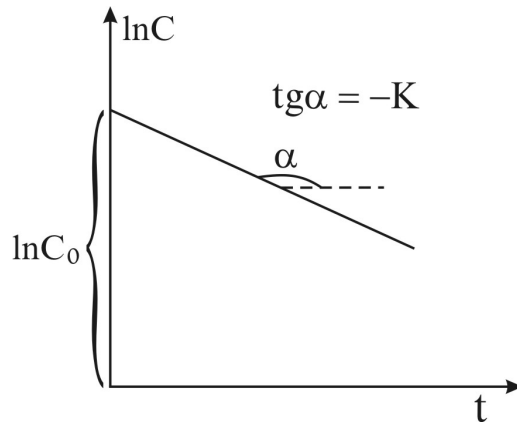
$$\text{const} = -\ln c_0$$

olacaq. Bunu yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaq:

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

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

Sonuncu ifadədən göründüyü kimi, birtərtili reaksiyaların sürət sabitinin vahidi zaman⁻¹-dir: san^{-1} [t^{-1}]. (2) tənliyinə görə $\ln c$ və t arasındakı asılılıq xəttidir. Asılılığın qrafiki şəkildəki kimidir. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\ln c_0$ -dir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi $\text{tg}\alpha = -k$. Yəni, $\ln c = f(t)$ asılılığına əsasən ilkin qatılığı və reaksiyanın sürət sabitini müəyyən etmək olar.



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

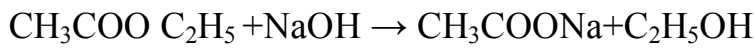
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c}$$

Buradan

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

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

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



Bu zaman 2 hal mümkündür:

a) maddələrin ilkin qatılıqları bərabərdir.

$$c_1 = c_2$$

b) maddələrin ilkin qatılıqları fərqlənir.

$$c_1 \neq c_2$$

Birinci halda $-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2 = kc^2$ olur. Çünki $c_1 = c_2 = c$ Tənliyi aşağıdakı kimi yazıb, inteqrallayaq:

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

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

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

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

alınar və ya

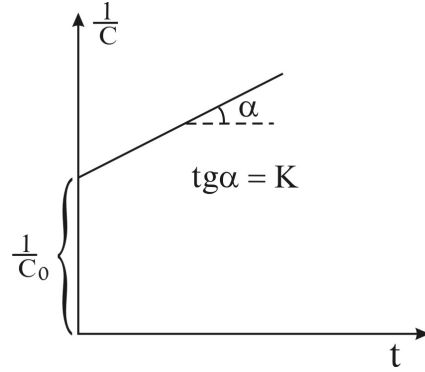
$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}$$

olar.

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi, sürət sabitinin vahidi

$\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{san}}$ olacaq. (3) tənliyindən görünür ki, $\frac{1}{c}$ və t arasındakı asılılıq xəttidir.

Həmin asılılığın qrafiki aşağıdakı kimidir.



(3) tənliyindən yarımparçalanma dövrünü müəyyən edək:

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

Göründüyü kimi, iki tərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti maddələrin başlanğıc qatılıqları ilə tərs mütənasibdir. Yəni, başlanğıc qatılıq böyük olduqca, yarımparçalanma müddəti kiçik olur.

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

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

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

Üç tərtibli reaksiyaların kinetik tənliyi

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1 c_2 c_3 = kc^3 \quad c_1 = c_2 = c_3 = c$$

Tənliyi qruplaşdırıb, inteqrallayaq

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

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

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

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

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

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

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

Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri

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

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

ilə işarə edək.

γ -reaksiya sürətinin temperatur əmsalidir.

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

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

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

Bu tənliyi bəzən aşağıdakı kimi də yazırlar:

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

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

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

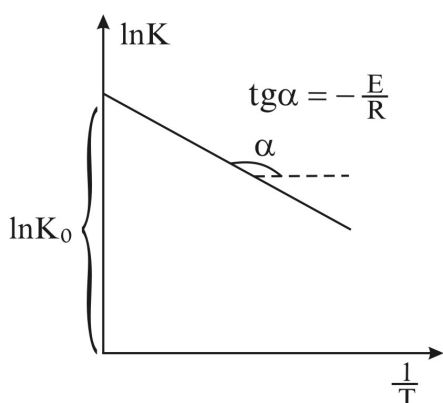
Buradan görünür ki,

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

(1) tənliyindən göründüyü kimi $\ln k$ $\frac{1}{T}$ -dən xətti asılıdır. Həmin asılılığın qrafiki şəkildə göstərildiyi kimidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi

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

$$E = -Rtg\alpha$$



(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

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

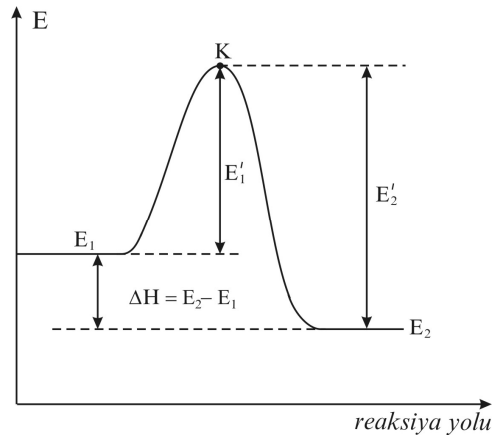
və ya

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1T_2}$$

Buradan

$$E = -\frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2}$$

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.

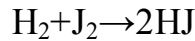


E_1 və E_2 başlanğıc maddə və məhsul molekullarının enerjiləridir. Ona görə də reaksiyanın istilik effekti

$$\Delta H = E_2 - E_1$$

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: $H_2 + O_2$ 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 ($n > 1$) mütənasıbdır.

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.

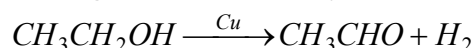
Heterogen katalizdə reaksiyada iştirak edən maddələr və katalizator müxtəlif fazalarda yerləşirlər. Reaksiya fazaların toxunma səthində baş verir.

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

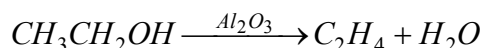
Katalitik reaksiyalar adi kimyəvi reaksiyalardan aşağıdakı xüsusiyyətlərinə görə fərqlənirlər:

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 sürətlənilər. 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.



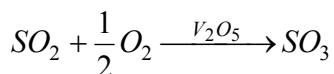
Al₂O₃ katalizatoru yalnız dehidratlaşma reaksiyasını sürətləndirir.



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 reaksiyasının sürətlə getməsinə təmin edir. Adətən katalizatorların qarışığı bir katalizatora nisbətən daha yüksək aktivliyə malik olur.

4. Katalizatorun aktivliyi onun quruluşundan və mühitdə başqa maddələrin olmasından çox asılıdır. Məs, CuO-dan reduksiya olunmuş Cu yüksək katalitik aktivliyə malikdir. Elektrolitik çökdürülmüş Cu praktiki olaraq katalitik aktivliyə malik deyil. Bəzi hallarda müxtəlif maddələr katalizatorun aktivliyini artırır. Bu maddələrə promotorlar deyilir. Məsələn, NH₃-un sintezində Fe katalizatoru üçün K₂O promotordur. Bəzi maddələr katalizatorun aktivliyini azaldır. Bunlara katalitik zəhərlər deyilir. Məs:



reaksiyasında V_2O_5 katalizatoru üçün arsen və Hg birləşmələri katalitik zəhərlərdir.

Mövzu 13: Elektrokimya. Məhlulların elektrik keçiriciliyi.

Məhlulların elektrik keçiriciliyi həll olan maddələrin və həlledicinin təbitəindən, məhlulun qatılığından, temperaturdan və s.-dən asılıdır. Məhlullar ikinci növ naqillərdir. Bunlarda elektrik keçiriciliyini ionlar təmin eləyirlər. Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri fərqləndirilir. Sahələri 1 m^2 olub, bir-birindən 1 m məsafədə paralel yerləşmiş elektrodlar arasındakı məhlulun elektrik keçiriciliyinə xüsusi elektrik keçiriciliyi deyilir və κ ilə işarə olunur. Xüsusi elektrik keçiriciliyi xüsusi müqavimətin tərs qiymətidir.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad R = \rho \frac{l}{S}$$

Burada l -naqilin uzunluğu. S - en kəsiyinin sahəsidir. κ -nın temperaturdan asılılığı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

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

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

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

$$c \rightarrow 0 \quad \Lambda \rightarrow \Lambda_0$$

Λ_0 -sonsuz durulashmada molyar elektrik keçiriciliyi adlanır.

κ və Λ arasındakı asılılıq aşağıdakı kimidir:

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

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

törəmə vahidlərdən istifadə olunur. $[\kappa] = \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ (Sm -Simens $\text{Sm} = \frac{1}{\Omega \text{m}}$);

$[c] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\Lambda] = \text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bu halda tənlik aşağıdakı şəklə malik olur:

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

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

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

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

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

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

Mütləq sürətin vahidi

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

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

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

Onda

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

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha=1$ olduğundan

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

Qüvvətli və zəif elektrolitlər üçün sonsuz durulaşmada

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

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

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 əmsalidir:

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

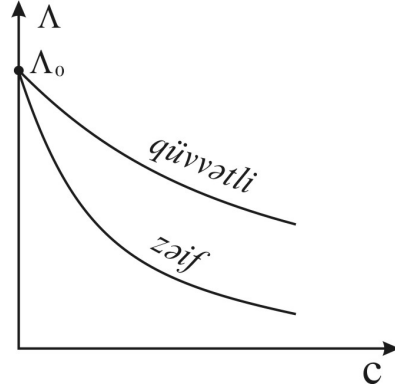
u_+, u_- verilmiş şəraitdəki mütləq sürətlər, u_+^0, u_-^0 isə sonsuz durulaşmadakı mütləq sürətlərdir. f_{Λ} ionlar arasındakı qarşılıqlı təsiri müəyyən edir. Aydınır ki, qarşılıqlı təsir böyük olduqca ionların mütləq sürətləri azalacaq və f_{Λ} kiçik olacaqdır.

Zəif elektrolit 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 müəyyənə bilər.

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

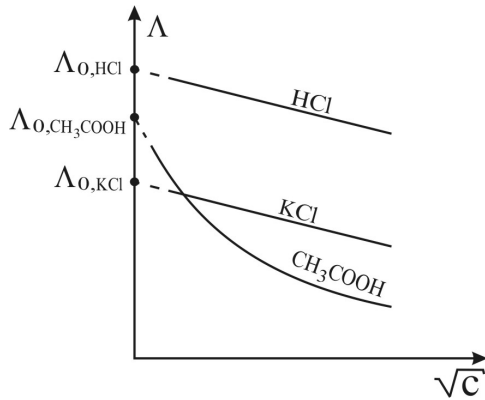


Müxtəlif elektrolitlər üçün molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı şəkindəki kimidir. Göründüyü kimi, qatılıq artdıqca Λ -nın azalması qüvvətli elektrolitlərə nisbətən zəif elektrolitlərdə daha kəskin olur. Bu onunla izah olunur ki, α qatılıq artdıqca f_{Λ} -dan daha kəskin azalır.

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 şəkində göstərildiyi kimidir.



Şəkildən göründüyü 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:

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

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 qiymətə 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.

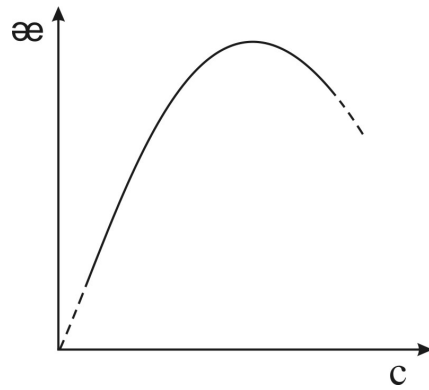
Qüvvətli elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığına baxaq. Bildiyimiz kimi

$$\kappa = \Lambda c$$

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

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

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 qarşılıqlı 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.



Elektrokimyəvi sistemlər

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi baş verən sistemlərə elektrokimyəvi sistemlər və ya dövrlər deyilir. Əgər elektrokimyəvi sistemlərdə elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilirsə, bu sistemlərə elektrolizator deyilir. Kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrildiyi sistemlərə cərəyanın kimyəvi mənbələri və ya qalvanik element deyilir.

Elektrokimyəvi sistemlər 3 əsas hissədən ibarət olurlar:

1. İon keçiriciliyinə malik olan məhlul və ya ərinti elektrolit adlanır.
2. Elektrolitə salınmış metallik lövhə elektrod adlanır. Elektrodlar elektrolitlə ion və ya elektron mübadiləsində olurlar.
3. Elektrodları birləşdirən və onlar arasında elektronların ötürülməsini təmin edən metallik naqillərə xarici dövrə deyilir.

Elektrozyorda «-» yüklü elektroda katod, «+» yüklü elektroda anod deyilir. Qalvanik elementdə «+» yüklü elektroda katod, «-» yüklü elektroda anod deyilir. Hər iki halda katodun səthində reduksiya prosesi, anodun səthində oksidləşmə prosesi baş verir.

Vahid müsbət yükün dövrə boyunca tam dövr etməsi üçün görülməsi lazım gələn işə elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.) deyilir və E ilə işarə olunur. Aydın ki, e.h.q.-ni elektrik qüvvələri yarada bilməz. Dövrənin e.h.q.-si və dövrədə baş verən reaksiyanın izobar-izotermik potensialının dəyişməsi arasında əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$\Delta G = -zFE \quad (1)$$

z- elementar aktda ionların alıb və ya verdikləri elektronların sayıdır. E-nin qiymətini (1) düsturuna görə hesablamaq və ya təcrübi təyin etmək olar. Praktikada E-nin qiyməti kompensasiya üsulu ilə təyin edilir. Üsulun mahiyyəti: naməlum elementin e.h.q.-si standart elementin e.h.q.-silə müqayisə edilir.

Dövrənin e.h.q.-si elektrodların potensialları fərqinə bərabər olur:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (2)$$

Elektrod potensiallarının yaranmasını bu cür izah etmək olar: CuSO_4 məhluluna Cu lövhə saldıqda əgər məhlulda elektrolitin qatılığı böyükdirsə, Cu^{2+} ionları məhluldan lövhəyə keçəcəkdir. Nəticədə lövhə «+» yüklənəcək və məhluldan özünə ekvivalent miqdarda sulfat ionları cəzb edəcəkdir. Beləliklə metal-məhlul sərhəddində kondensatora oxşar ikiqat elektrik təbəqəsi yaranacaq. Bu təbəqə metal tərəfdən «+», məhlul tərəfdən «-» yüklənmiş olur. Aydındır ki, bu ikiqat elektrik təbəqəsinə müəyyən potensiallar fərqi uyğun gələcəkdir ki, buna da elektrod potensialı deyilir. Elektrod potensialı müxtəlif fazalar sərhəddində yarandığından onun qiymətini ölçmək və ya hesablamaq mümkün deyildir. Ona görə də (2) tənliyində φ_1 və φ_2 -yə ixtiyari qiymətlər vermək olar. Bu cür qeyri-müəyyənliklərin olmaması üçün Beynəlxalq konvensiya qəbul edilmişdir. Konvensiyaya görə elektrokimyəvi dövrə yazıldıqda metal-məhlul sərhəddində 1 vertikal xətt, 2 məhlul sərhəddində paralel 2 vertikal xətt (diffuziya potensialı olmadıqda) qoyulur.

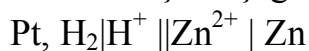
Dövrə boyunca «+» yük sol elektrodan sağ elektroda doğru hərəkət edərsə, $E > 0$ qəbul edilir. Dövrənin e.h.q.

$$E = \varphi_{\text{sağ}} - \varphi_{\text{sol}}$$

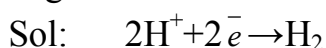
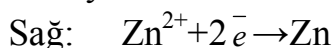
olur. Elektrod reaksiyasının tənliyi yazıldıqda sol tərəfdə oksidləşmiş forma, sağ tərəfdə reduksiya olunmuş forma yazılır. Elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyini tapmaq üçün sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənlik çıxılır.

Standart hidrogen elektrodunun potensialı bütün temperaturalarda sıfır qəbul edilmişdir.

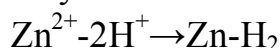
Yuxarıda dediklərimizdən aşağıdakı nəticəni çıxara bilərik. Verilmiş elektrodun potensialını müəyyən etmək üçün sağda bu elektrod, solda standart hidrogen elektrodu olmaqla dövrə yığılır. Həmin dövrənin e.h.q.-si verilmiş elektrodun potensialına bərabərdir. Dediklərimizi Zn elektrodu misalında göstərək. Zn-in elektrod potensialını müəyyən etmək üçün aşağıdakı dövrə yığılır:



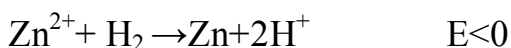
Elektrod reaksiyaları



Elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyi:



Kimyəvi tənliklərdə «-» əmsal qəbul olunmadığından mənfi hədlərin yerini dəyişək:



Bu reaksiya özbaşına getmir. Fiziki mənası odur ki, $E < 0$. Bu dövrənin e.h.q.-si sink elektrodunun potensialı hesab olunur.

Mövzu 14: Kolloid kimya. Kolloid sistemlərin alınması və təmizlənməsi. Koaqulyasiya. Peptidləşmə.

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

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

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

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

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

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

Dispersliyə görə dispers sistemlər 3 yerə 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 heterogendirlər, özbaşına əmələ gəlmirlər, termodinamiki davamsızdırlar. Heç bir süzgəcdən keçmirlər, dializə uğramırlar, adi mikroskopla, bəzən gözlə də görünürlər. Molekulyar dispers sistemlər özbaşına əmələ gəlirlər, termodinamiki davamlıdırlar, dializə uğrayırlar. Ultramikroskopda hissəciklər görünür, bütün süzgəclərdən keçirlər. Bu sistemlər həqiqi məhlullar da adlanırlar. Onlar fiziki kimyada öyrənilir.

Kolloid sistemlər ultramikroheterogendirlər. Bu sistemlərdə hissəciklər adi mikroskopda görünmürlər, ultramikroskopda görünürlər. Adi süzgəcdən keçirlər, ultrasüzgəclərdən 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 qarışılıqlı 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 beyini mayesi, seliklər, torpaq, çörək, əksər ərzaq məhsulları, bulanıq su və s. kolloid sistemlərdir.

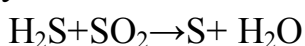
Kolloid sistemlərin alınması və təmizlənməsi.

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

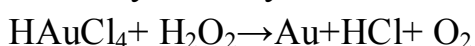
1. Kondensləşmə
2. Dispersləşmə

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

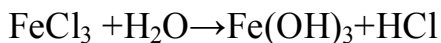
Müxtəlif kimyəvi üsullarla kolloid sistemlər almaq olar. Bu zaman elə reaksiya aparılır ki, dispers mühitdə həll olmayan faza alınsın. Məs., oksidləşmə reaksiyaları



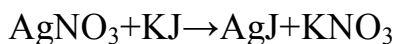
Reduksiya reaksiyaları



Hidroliz reaksiyaları



Mübadilə reaksiyaları

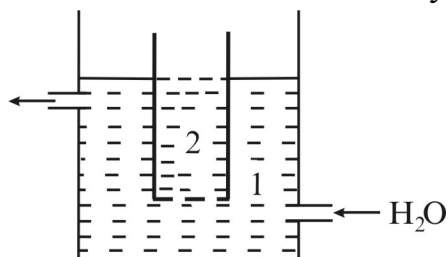


Kolloid sistemləri alarkən nəzərə almaq lazımdır ki, dispers fazanın çökməməsi üçün kondensləşmə mərkəzlərinin sayı çox, böyümə sürəti kiçik olmalıdır. Bunun üçün götürülən məhlulların qatılıqları kiçik olmalıdır. Məs., sonuncu reaksiyada AgNO_3 və KJ -in 0,1 M məhlullarını götürsək çöküntü alınacaq. Əgər məhlulları 100 və 1000 dəfə durulaşdırsaq, onda kolloid sistem alınacaqdır. Kolloid sistemin davamlı olması üçün sistemə stabilizator əlavə olunmalıdır. Sonuncu halda stabilizator rolunu reagentlərdən biri oynaya bilər. Əgər AgNO_3 -ü artıq götürsək, onda reaksiyadan sonra məhlulda Ag^+ ionları qalacaqdır. Ag^+ ionları AgJ aqreqatlarının səthində adsorbsiya alınaraq onlara «+» yük verir və onların birləşərək çökməsinin qarşısını alır.

Həlledicini dəyişməklə də həqiqi məhluldan kolloid məhlul almaq olar. Məs, 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 molekuldu 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 yarımkeçirici 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 süzəcləmə üsulu ilə kolloid sistemi təmizləmək olur. Süzəcləməni sürətləndirmək üçün təzyiqlər fərqi tətbiq olunur, proses ya aşağı təzyiqdə, ya da təzyiq altında aparılır.

Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi

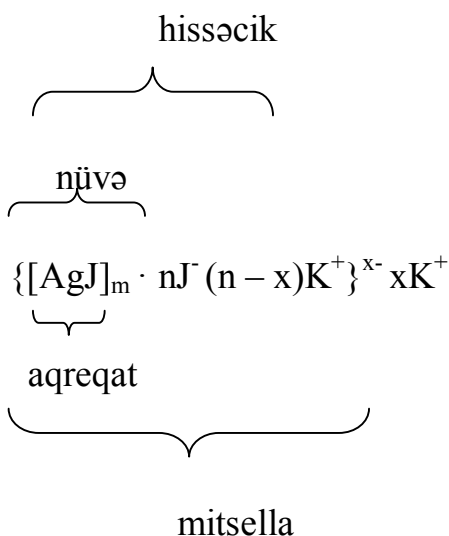
Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi ikiqat elektrik təbəqəsi nəzəriyyəsi əsasında əmələ gəlmişdir. Əvvəllər bu nəzəriyyə bütün kolloid sistemlərə, o cümlədən liofil zollara da aid edilirdi. Sonralar müəyyən edildi ki, liofil zollar (daha dəqiq irimolekullu birləşmələrin məhlulları) fərqli quruluşa malikdirlər.

İstənilən liofob kolloid məhlul iki hissədən –mitsella və mitsellalar arası mayedən ibarətdir. Mitsella dispers fazanı, mitsellalar arası maye dispers mühiti təşkil edir.

$\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ} + \text{KNO}_3$ reaksiyası üzrə alınan (KJ artıq götürülür) gümüş-yodid hidrozolunun quruluşuna baxaq. Bu olacaq. Həllolmayan AgJ kristalı (aqreqat) səthində J^- ionlarını adsorbsiya edərək nüvəni əmələ gətirir. Mənfi yüklənmiş nüvə K^+ ionlarının bir hissəsini adsorbsiya və elektrostatik qüvvələr hesabına özünə birləşdirir.

Nüvə və onunla möhkəm birləşmiş əks ionlar kolloid hissəcik adlanır. Mitselladan fərqli olaraq kolloid hissəcik yükə malikdir. Verilmiş halda yükü mənfidir. Kolloid hissəciklə zəif birləşmiş əks yüklü ionlar mitsellanın diffuz təbəqəsini əmələ gətirirlər.

Verilmiş mitsellanın quruluşunu belə göstərə bilərik:



m - aqreqatda olan molekulların sayı (aqreqat kvadrat mötərizədə göstərilmişdir);

n - aqreqat səthində güclü adsorbsiya olunmuş J^- ionlarının sayı;

x - kolloid hissəciklə zəif birləşmiş əks yüklü iyonların sayı;

$n - x$ - adsorbsiya təbəqəsinə daxil olan əks yüklü ionların sayı.

Koaqulyasiya

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

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

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

$$C_{\text{KCl}} : C_{\text{BaCl}_2} : C_{\text{AlCl}_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (mmol/l)}.$$

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 koaqulyasiya həddi kiçik olur. (Koaqulyasiya edici təsiri qüvvətli olur).

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

Elektrolit qarışığı üçün 3 hal mümkündür.

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

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

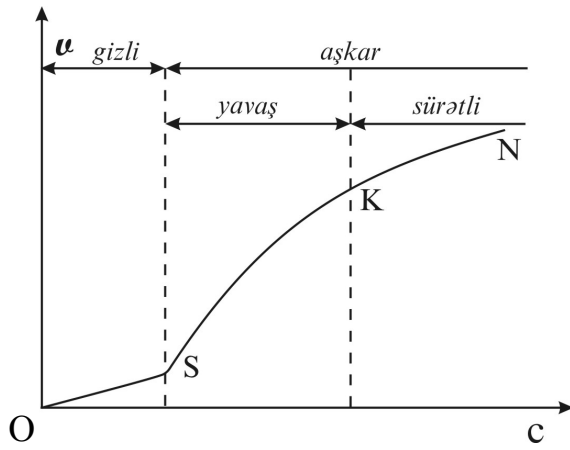
Verilmiş zol ona görə davamlıdır ki, onu təşkil edən kolloid hissəciklərin yükü eyni işarəlidir. Zol üzərinə elektrolit əlavə etdikdə diffuz təbəqədə olan əks ionlar adsorbsiya təbəqəsinə keçirlər. Nəticədə kolloid hissəciklər yükünü itirib neytrallaşır və birləşərək koaqulyasiya edirlər.

İstənilən zolun koaliqasiyası ani olaraq baş vermir, müəyyən müddət tələb edir. Koaqulyasiya prosesinin zamandan asılı olaraq getməsinə kolloid məhlulun xassələrinin dəyişməsinə görə müşahidə etmək olar. (Məs., rəngin dəyişməsinə görə, bulantının artmasına görə, Tindal konusunun parlaqlığının dəyişməsinə görə və s.). Koaqulyasiya prosesini müşahidə etmək üçün ən etibarlı üsul ultramikroskopda hissəcikləri saymaqdır.

Koaqulyasiya sürəti adi II tərtib kimyəvi reaksiyaların kinetikasi ilə müəyyənləşir. Fərq ondadır ki, adi kimyəvi reaksiyada iştirak edən molekullar sonradan reaksiyada iştirak etmir. Kolloid hissəciklər isə toqquşaraq birləşdikdən sonra yenə də koaqulyasiya prosesində iştirak edirlər və daha mürəkkəb komplekslər əmələ gətirirlər.

Koaqulyasiyanın əvvəlində ikili, üçlü və s. hissəciklərin əmələ gəlməsi yavaş sürətlə gedir; sonra koaqulyasiya edici elektrolitin qatılığı artdıqca koaqulyasiya xeyli sürətlənir. Ona görə də yavaş və sürətli koaqulyasiya fərqləndirilir. (Bunu gizli və aşkar koaqulyasiya ilə qarışdırmaq olmaz).

Koaqulyasiya sürətinin elektrolitin qatılığından asılılığı qrafikində OS xətti gizli koaqulyasiyanı göstərir. S nöqtəsi koaqulyasiya həddidir, bundan sonra aşkar koaqulyasiya başlayır. SK yavaş koaqulyasiyaya, KN sürətli koaqulyasiyaya uyğundur.



Koaqulyasiya sürətinin elektrolitin qatılığından asılılığı.

Sürətli koaqulyasiya daha yaxşı öyrənilmişdir. Bu zaman kolloid hissəciklərin istənilən toqquşması onların birləşməsi ilə nəticələnir. Koaqulyasiya sürəti aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$n_m = n_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m+1}}$$

n_m - m hissəcikdən ibarət və τ müddətində koaqulyasiyaya uğrayan hissəciklərin sayı;

n_0 - hissəciklərin başlanğıc sayı;

θ - hissəciklərin sayının 2 dəfə azaldığı vaxt;

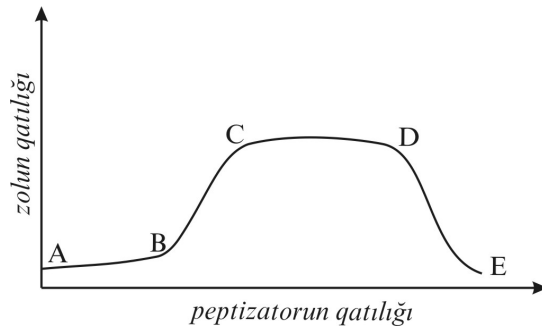
τ - zaman.

Peptidləşmə

Hidrofob zolların koaqulyasiya məhsulları olan çöküntülər və ya koagellər elektrolit təsirindən kolloid halına keçə bilirlər. Bu proses peptidləşmə (və ya dekoaqulyasiya) adlanır. Koagellərin zola keçməsinə səbəb olan maddələr peptizator adlanır. Məs., dəmir 3- hidrokسيد koageli $FeCl_3$, $AlCl_3$, HCl təsirindən zola çevrilə bilir və bu maddələr peptizatorlardır.

Peptidləşmə prosesi əsasən adsorbsiya ilə şərtlənir. Nəticədə dispers hissəciklərin diffuz təbəqəsində əks ionların qatılığı artır və kolloid hissəcik yük əldə edir. Broun hərəkəti nəticəsində hissəciklər asılı vəziyyətə keçirlər.

Koaqulyasiya kimi peptidləşmə də kolloid hissəciyin nüvəsində dəyişikliyə səbəb olmur. Çünki, bu proseslər fazalararası sərhəddə baş verir.



Peptizator təsirindən alınan zolun qatılığının peptizatorun qatılığından asılılığına baxaq. Peptizatorun kiçik qatılığında yalnız adsorbsiya baş verir, çöküntünün həll olması baş vermir (AB xətti). Peptizatorun yüksək qatılığında həllolma kəskin artır və peptizatorun qatılığından asılı olmur (BC və CD xətləri). Peptizatorun artıq miqdarında koagulyasiya baş verir (DE).

Peptidləşmə təbiət və texnikada böyük rol oynayır. Torpağın birvalentli kation duzları ilə işlənməsi onun kolloid hissəsinin peptidləşməsinə səbəb olur. Bu halda potensial təyinedici ionların adsorbsiyası baş vermir, diffuz təbəqədə ionların mübadiləsi baş verir.

Qaratorpaq zonalarda kolloid hissəciklərin diffuz təbəqəsində əsasən Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları olur ki, nəticədə zeta-potensialın (diffuz potensialın) qiyməti kiçik olur. İtələmə qüvvələri kiçik olur. Torpaq kolloidləri koagulyasiya etmiş halda olurlar və yuyulurlar. Torpağı NaCl məhlulu ilə işlədikdə diffuz təbəqədə olan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları Na^+ ionları ilə əvəz olunur. Nəticədə torpaq kolloidləri peptidləşir. Zol halına keçmiş kolloidlər asanlıqla yuyulurlar və üst qatlardan aşağı qatlara keçirlər. nəticədə torpaq qiymətli aqronomik xassələrini itirir. Buna görə də bəzən Ca^{2+} ionlarını torpağın məhsuldarlığının keşikçisi adlandırırlar.

Tiksotropiya

Əgər dəmir 3-hidroksid zoluna azacıq miqdarda koagulyator (məs. NaCl) əlavə etsək zolun özlülüyü artır. Zaman keçdikcə zol bütöv həlməşiyə (gelə) çevrilə bilər. Alınmış zolu güclü silkələdikdə onun özlülüyü azalır (axıcılığı artır). Ancaq zolu sakit saxladıqda yenidən gelə çevrilir. Zol↔gel izotermik dönər keçidi **tiksotropiya** adlanır.

Tiksotrop gellər zolun hissəcikləri asimmetrik olduqda (məs., çubuğa oxşar) daha asan əmələ gəlirlər. Tiksotrop strukturlar kolloid hissəciklərin və elektrolitlərin yalnız müəyyən qatılığında əmələ gəlirlər. Dönər həlməşikləşmə zeta-potensialın (diffuz potensialın) kritik qiymətdən azacıq böyük qiymətində müşahidə olunur. Bu halda kolloid hissəciyin yükü azdır, lakin koagulyasiyaya imkan vermir. Bu halda kolloid hissəciklərin arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri hiss

olunacaq dərəcədə olur və onlar özünəməxsus tor (karkas) əmələ gətirirlər. (Gel əmələ gəlir). Güclü silkələdikdə hissəciklər arasında rabitələr qırılır, gel zola çevrilir. Sakit saxladıqda Broun hərəkəti nəticəsində hissəciklər toqquşduqda onlar arasındakı rabitələr bərpa olunur, zol yenidən gelə çevrilir.

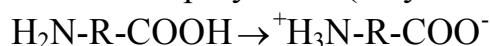
Zülalların izoelektrik nöqtəsi

Zülalların molekulunu sxematik olaraq belə göstərmək olar:



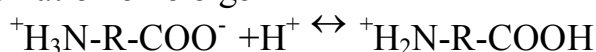
Bu formulda yalnız $-\text{NH}_2$ və $-\text{COOH}$ qruplarının olması göstərilib, onların sayı və R qrupunun tərkibi göstərilməyib.

Tərkibdə $-\text{NH}_2$ və $-\text{COOH}$ qruplarının olması zülal molekulunu amfoter edir. Bundan başqa zülal molekulu bipolyar ion (və ya amfion) əmələ gətirir:

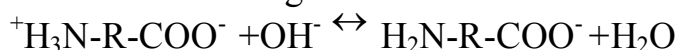


Buna görə də sulu məhlulda zülal molekulları əsasən amfion formasında olurlar. Məhlulda pH-ın qiymətindən asılı olaraq zülal kation və ya anionu əmələ gəlir.

1. turş mühitdə kation əmələ gəlir



2. qələvi mühitdə anion əmələ gəlir



Deməli, məhlulun turşuluğunu dəyişməklə elə şərait yaratmaq olar ki, hissəciyin ümumi yükü sıfır olsun. Yəni sistem izoelektrik halında olsun. Sistemin izoelektrik halında olduğu pH-ın qiymətinə **izoelektrik nöqtəsi** deyilir.

Əksər zülali maddələr turşu xassəyə malikdirlər və onların izoelektrik nöqtəsi turş mühitdə yerləşir.

İzoelektrik nöqtəsi aşağıdakı xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunur: a) zülalın elektrolit kimi ionlaşması minimaldır; dissosiasiya edən $-\text{COOH}$ və $-\text{NH}_3\text{OH}$ qruplarının sayı bərabərdir və minimaldır;

b) zülal məhlula cüzi miqdarda və bərabər sayda H^+ və OH^- ionları verir;

v) zülal hissəciklərinin əksəriyyəti dissosiasiya etməmiş halda və ya amfion halında olurlar.

Müxtəlif zülalların izoelektrik nöqtələri müxtəlifdir. Ona görə də pH-ın verilmiş qiymətində onların yüklərinin qiyməti müxtəlif olur və elektrik sahəsində onların hərəkət sürəti müxtəlif olur. Bundan zülali maddələrin elektroforetik analizində istifadə olunur.

Mövzu 15: Kolloid məhlulların optiki və molekulyar-kinetik xassələri. Kolloid sistemlərdə səthi hadisələr və adsorbsiya.

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 işığın intensivliyidir.

Göründüyü kimi, yayılan işığın intensivliyi düşən işığın dalğa uzunluğunun üstü 4-lə tərs mütənasibdir. Düşən işığın dalğa uzunluğu böyük olduqca yayılan işığın intensivliyi kiçik olacaq, dalğa uzunluğu kiçik olduqca yayılan işığın intensivliyi böyük olacaq. Ona görə də kolloid sistemin üzərinə görünən ağ işıq düşdükdə yayılan işıqda göy-bənövşəyi, keçən işıqda narıncı-qırmızı şüalar üstünlük təşkil edir. Çünki qırmızıdan bənövşəyiyə doğru dalğa uzunluğu kiçilir.

Reley qanununa əsaslanaraq səmanın mavi olmasını, günəş çıxanda və batanda qırmızı rəngdə olmasını izah etmək olar. Belə ki, biz səmanı yayılan işıqda, günəş çıxarkən və batarkən günəşi keçən işıqda müşahidə edirik. Qeyd etmək lazımdır ki, havanın mikro heterogen olması, yalnız havada müxtəlif tozların və kondensləşmiş suyun nəticəsi deyil. Həmçinin fluktuasiya nəticəsində hava mikro heterogen olur.

Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri

Kolloid və həqiqi məhlulların molekulyar-kinetik xassələri eyni təbiətlidir.

Broun hərəkəti. Broun hərəkətini ilk dəfə botanik Broun müşahidə edib. Əvvəllər belə hesab edirdilər ki, 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 510^{-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

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

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:

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

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

Diffuziya. Bildiyimiz kimi, eyni bir maddənin müxtəlif qatılıqlı məhlulları təmasda olduqda məhlullarda həll olan maddənin qatılıqları bərabərləşir. Həll olan

maddənin qatılığı böyük olan məhluldan qatılığı kiçik olan 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 mütənasibdir:

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

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

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

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

Diffuziyanın əksi olan proses də mümkündür. Bu, **fluktuasiya** adlanır. **Fluktuasiya** qatılığın, sıxlığın və digər fiziki kəmiyyətlərin orta qiymətdən kənara çıxmasıdır. Əgər orta hesabla 1000 mkm³-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 çıxa 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 mkm³-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 sentrifüqadan istifadə olunur. Ultra sentrifüqalarda 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 məhlulda da kolloqativ xassələrə malikdirlər. Bu xassələrə misal olaraq doymuş buxar təzyiqinin məhlul üzərində azalmasını, məhlulun qaynama temperaturunun artmasını, donma temperaturunun azalmasını, osmos təzyiqini misal göstərmək olar. Eyni analitik qatılıqlı kolloid məhlullarda hissəciklərin vahid həcmdəki sayları həqiqi məhlulda 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 alaq. Qəbul edək ki, I məhlulda dispers faza hissəciklərinin radiusu r_1 , II məhlulda r_2 -dir. Bildiyimiz kimi

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

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

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

alarıq. Buna görə də məhlulların Osmos təzyiqi üçün aşağıdakı tənlikləri yazı bilərik:

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

Burada D – disperslikdir.

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

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

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 sorbent 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. Məs, 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.

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

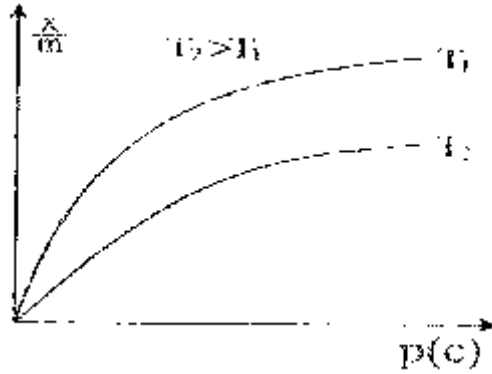
x- sorbtivin miqdarı; m- sorbentin kütləsi.

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

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

Adsorbsiya izotermi

Adsorbsiya, qeyd etdiyimiz kimi, temperatur və təzyiqin və ya qatılığın funksiyasıdır. Temperaturun verilmiş qiymətində təzyiq artdıqca adsorbsiya da artır və təzyiqin böyük qiymətlərində maksimal qiymətə malik olur. Verilmiş temperaturda adsorbsiyanın təzyiqdən və ya qatılıqdan asılılığını müəyyən edən əyriyə **adsorbsiya izotermi** deyilir. Adsorbsiya izotermi aşağıdakı formaya malik olurlar.



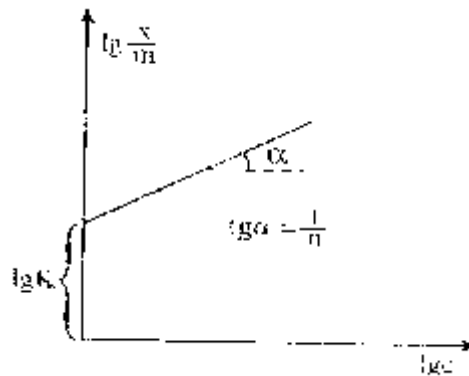
Göründüyü kimi, qatılığın (və ya təzyiqin) kiçik qiymətlərində qatılıq artdıqca adsorbsiya kəskin artır. Qatılığın böyük qiymətlərində adsorbsiyanın artımı azalır və doyma halı yaranır. Adsorbsiya izotermi analitik olaraq Freyndlix tənlikləri ilə ifadə olunurlar.

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \qquad \frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

Burada x-sorbsiya olunmuş sorbtivin miqdarı, m- sorbentin kütləsi, s və p - sorbtivin qatılığı və təzyiqidir.

K və $\frac{1}{n}$ sabitlərdir. Onların qiymətini təyin etmək üçün n verilmiş tənliyi loqarifmləyək:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$



Göründüyü kimi, $\lg \frac{x}{m}$ — və $\lg c$ arasındakı asılılıq xəttidir. Həmin asılılığın qrafiki şəkildəki kimidir. Xəttin meyl bucağının tangensi $\frac{1}{n}$ -ə bərabərdir. Xəttin ordinat oxunda kəsdiyi məsafə $\lg k$ -dir. Göründüyü kimi, $\lg \frac{x}{m}$ - və $\lg c$ arasındakı asılılığı təcrübi olaraq qırmaqla k və n -in qiymətini tapmaq olar.

Freyndlix tənliyinin çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

1. Qatılığın və təzyiqin sox kiçik və böyük qiymətlərində tənlikdən alınan qiy-mətlər təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşmır.

2. Tənlikdəki k və n sabitlərinin fiziki mənası yoxdur.

Ləngmür bərk \leftrightarrow qaz sərhəddində adsorbsiya üçün nəzəriyyə təklif etmişdir. Həmin nəzəriyyə aşağıdakı müddəalara əsaslanır:

1. Adsorbsiya kimyəvi qüvvələrə yaxın qüvvələr hesabı na baş verir.

2. Adsorbsiya bütün səthdə deyil, yalnız müəyyən nöqtələrdə baş verir. Bunlara adsorbsiya mərkəzləri deyilir. Adsorbsiya mərkəzləri sorbent səthindəki girinti və çıxıntılarla yanaşı, hətta düz səth də olur.

3. Adsorbsiya qüvvələri yaxına təsir qüvvələridir. Ona görə də adsorbsiya mərkəzində bir sorbtiv molekulu sorbsiya olunduqdan sonra, ikinci molekul sorbsiya oluna bilmir. Başqa sözlə sorbent səthində monomolekulyar təbəqələr alınır.

4. Sorbsiya dönər prosesdir. Sorbsiya olunmuş molekullar daim digər molekullarla əvəz olunurlar.

Sorbsiyanın tarazlıq halının yaranması sorbent və sorbtivin təbiətindən başqa həmçinin temperaturdan da asılıdır. Məs, aktiv kömür üzərində CO_2 -nin adsorbsiya tarazlığı qısa müddətə, O_2 -nin adsorbsiya tarazlığı isə uzun müddətdən sonra yaranır.

Səthdə olan adsorbsiya mərkəzlərinin sayını vahid qəbul etsək, onda tutulmuş adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsi x olarsa, tutulmamış adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsi $1-x$ olar. Aydındır ki, $x=0$ olduqda $Q=0$ olar. $x=1$ olduqda adsorbsiya maksimal qiymətə malik olacaqdır: $Q = Q_\infty$.

Bunlara əsasən

$$X = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \text{ alınır.}$$

Adsorbsiya sürəti adsorbsiya mərkəzlərinin tutulmamış hissəsi və sorbtivin qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$v_{ad} = k_{ad} (1 - x)c$$

Desorbsiya sürəti tutulmuş adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsilə düz mütənasib olub, qatılıqdan asılı deyildir.

$$v_{des} = k_{des} \cdot x$$

Tarazlıq halında adsorbsiya və desorbsiya sürətləri bərabərləşir.

$$V_a = v_d$$

$$K_a(1-x)c = k_d x$$

$$X(k_d + k_a c) = k_a c$$

Buradan

$$x = \frac{k_a c}{k_d + k_a c}$$

alınır.

Tənliyin sağ tərəfində sürət və məxrəci k_a -ug bölək

və $\frac{k_d}{k_a} = V$ ilə işara edək. Onda

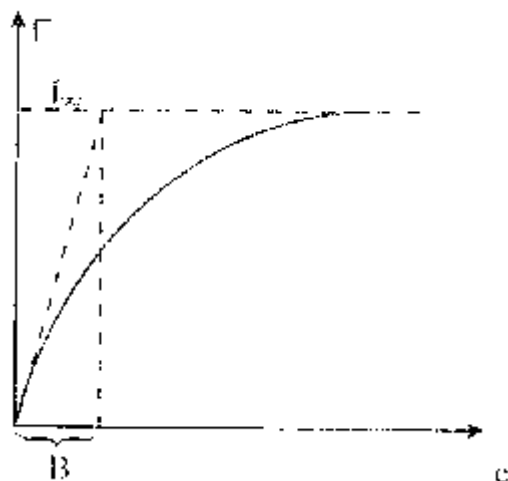
$$x = \frac{c}{B + c}$$

alınır.

$x = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{B + c}$$

alarıq. Bu asılılığın qrafiki şəkildə göstərildiyi kimidir.



Tənlik və əyrini analiz edək. c -nin kiçik qiymətlərində $c \ll B$ olduğundan məxrəcdə c -ni nəzərə almamaq olar. Onda

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{B}$$

tənliyini alırıq. Göründüyü kimi Q s -dən xətti asılı olacaqdır.

s -nin böyük qiymətlərində ($c \gg B$) məxrəcdə B -ni nəzərə almamaq olar. Onda

$$Q = Q_{\infty} \text{ olar.}$$

Başqa sözlə qatılığın çox böyük qiymətlərində Q

$Q = Q_{\infty}$ asimptotuna yaxınlaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, Ləngmür tənliyi qatılığın kiçik və böyük qiymətlərində yaxşı ödənilir, sabitlərin fiziki mənası vardır. Burada V sabitinin fiziki mənasını müəyyənləşdirək. (1) tənliyində

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$$

Qəbul etsək $B=c$ alınar. Bu onu göstərir ki, V qatılığın elə bir qiymətidir ki, qatılığın həmin qiymətində adsorbsiya mərkəzlərinin yarısı tutulmuş olur. B -nin qiymətini qrafiki olaraq tapmaq üçün $\Gamma = f(c)$ asılılığına koordinat başlanğıcında toxunan çəkmək lazımdır. Həmin toxunanın $Q = Q_{\infty}$ asimptotundan kəsdiyi parça B -yə bərabərdir. B -nin vahidi qatılığın vahidilə müəyyənləşir.

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya bərk-qaz sərhəd-dindəki adsorbsiyadan müəyyən xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Mayədə səthi gərilməni daha asan ölçmək

olur. Mayenin səthi bircinslidir, onun istənilən nöqtəsində adsorbsiya baş verə bilər. Adsorbativ 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. Termodi-namikanın 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.

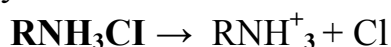
3. Bəzi maddələrin həll olması səthi gərilmənin qiymətini azaldır. Bu maddələr həlledicidə pis həll olurlar və həll olan maddələrin səthi gərilməsindən qiyməti həlledicinin səthi gərilməsindən kiçik olur. Termodinamikanın II qanununa görə bu cür maddələr sistemin ümumi enerjisini azaltmaq üçün səthdə 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: $\text{RCOONa} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{Na}^+$

Səthi aktiv anion olur.

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

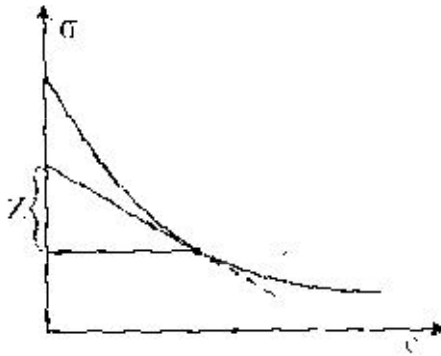
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

Əgər

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

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 sərhədində adsorbsiya.

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

Məhlullardan molekulyar adsorbsiya. Bu halda bərk cisim adsorbentiv molekullarını adsorbsiya edir. Məhluldan adsorbsiya zamanı həll olan maddə molekulları ilə yanaşı həlledici molekulları da adsorbsiya olunurlar. Bərk adsorbent 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, hidrofilyar maddələr (silikagel, gil) səthi aktiv maddələri qeyri-polyar və ya zəif polyar həlledicilərdən yaxşı adsorbsiya edirlər. Qeyri-polyar hidrofob maddələr (kömür, qrafit, talk, parafin) əksinə səthi aktiv maddələri polyar həlledicilərdən (məs., su) yaxşı adsorbsiya edirlər.

Bərk adsorbentdə adsorbsiyanın üç halı mümkündür:

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

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

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

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

Həll olan maddənin adsorbsiyası onun öz təbiətindən başqa adsorbent və həlledicinin də təbiətindən asılıdır. Adsorbsiyanın adsorbent və həlledicinin təbiətindən asılılığına baxaq. Bu halda islatma böyük rol oynayır. Əgər bərk maddənin səthində su damlası yayılırsa (bərk maddə - su bucağı itidir), deməli su bu səthi isladır. Əgər su damlası bərk səth-də kürə halında qalarsa (bərk maddə - su bucağı kordur), su bərk səthi islatmır. Rebindərə görə su ilə yaxşı islanan bərk səthlər hidrofilyar, 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-mayə sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bərk adsorbent elektrolit məhlulu ilə təmasda olduqda, ya kristalda ionların adsorbsiyası hesabına, ya da bərk maddənin səthindən dissosiasiya nəticəsində ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır.

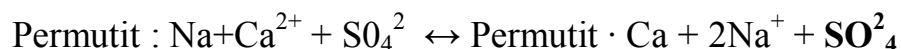
İondəyişmə adsorbsiyasında məhlulda olan elektrolitin ionlarından birinin seçici udulması adsorbent səthindən həmin yüklü digər ionun sıxışdırılıb çıxarılması ilə müşayiət olunur. İonların mübadiləsi ekvivalent miqdarda baş verdiyindən fazalar sərhəddində elektro neytrallıq **pozulmur**. Təcrübələr göstərir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

Əgər iondəyişmə adsorbsiyasında adsorbent **udulan** ionun əvəzinə məhlula hidrogen və ya hidrogen 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 dispersliyə 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:

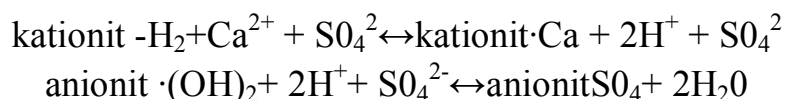


Permutitin tətbiqi suyun codluğunu azaldır, ancaq suyu digər ionlardan təmizləyir. Suyun kənar ionlardan praktiki tam təmizlənməsi iondəyişdirici

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 qalır.

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 ilə Cl^- , Br, CN- ionları izomorf olduğundan AgJ səthində bu ionlar da adsorbsiya olunurlar. Eyni yüklü ionlarda hidratlaşma dərəcələri artdıqca adsorbsiya qabiliyyətləri azalır.

Ədəbiyyat:

1. Г.Б.Голодников. Практические работы по органическому синтезу. Л., ЛГУ, 1966, 310 с.
2. M.S.Abbasov, N.D.Sadixova, R.Ə.Nağıyeva, M.Ə.Allahverdiyev. Üzvi kimya. Praktikum. Dərs vəsaiti. BDU, Bakı, 2008. 312 s.
3. X.M.Həşimov, X.Y.Quliyeva, D.Ə.İbrahimova. Ümumi kimyadan praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı, 2012, 284 s.
4. Həşimov X.M., Ramazanov V.S., Həsənli İ.Y., Cəfərov R.V. Üzvi kimyadan praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı: "İqtisad Universiteti" Nəşriyyatı.- 2013. - 296 s.
5. Əhmədov E.İ., Məmmədov S.F., Rzayeva N.A."Fiziki kimya" Bakı.2009.,
6. Cəfərov Y.İ. "Fiziki və kolloid kimya" Bakı.2008.

Tərtib etdi: dos. Həşimov X.M.

dos. Ləzgiyev N.Y.