

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
AZƏRBAYCAN DÖVLƏT İQTİSAD UNİVERSİTETİ**

«FİZİKA VƏ KİMYA» KAFEDRASI

**ÜZVİ VƏ FİZİKİ
K İ M Y A**

Dərs vəsaiti

Azərbaycan Dövlət İqtisad Universitetinin Tədris-
Metodiki Şurasının 22 yanvar 2016-cı il tarixli qərarı ilə
çapa tövsiyə edilmişdir (protokol № 03).

BAKİ - 2017

Redaktor: AMEA-nın müxbir üzvi **M.B.Babanlı**

Rəyçilər: prof. **E.İ.Məmmədov**

dos. **M.R.Allazov**

dos. **R.V.Cəfərov**

Rzayev R.M., Ləzgiyev N.Y., Həşimov X.M. Üzvi və fiziki kimya. Dərs vəsaiti. Bakı: “İqtisad Universiteti” Nəşriyyatı. – 2017. - 356 səh.

“Üzvi və fiziki kimya” adlı dərs vəsaiti üzvi və fiziki kimya fəninin proqramı əsasında tərtib edilmişdir. Dərs vəsaitinin əvvəlində laboratoriya işləri zamanı lazım olan qaydalardan, təhlükəsizlik texnikasından bəhs edilir.

Hər fəslin başlanğıcında kursun həmin bölməsinə aid nəzəri hissələr qısa izah edilməklə bərabər lazımı laboratoriya işləri də aydın şəkildə verilmişdir.

Hər mövzunun özünə aid təcrübə işlərinin gedişi verilməklə işin nəticəsinin hesablanması misallarla aydınlaşdırılmışdır.

Kəmiyyətlərin ölçü vahidləri SQS və BS sistemlərinə görə verilmişdir. Hesablamaların nəticələri də hər iki sistemə görə hesablanmışdır.

Təcrübə işinin nəticəsini hesabladıqda və məsələləri həll etdikdə lazım olanı tapmaq üçün əlavələrdə xüsusi cədvəllər verilmişdir. Hər mövzunun axırında suallar və cavablara, həmçinin testlərə də yer ayrılmışdır.

Dərs vəsaiti 050643- “Çoxişlənən malların texnologiyası mühəndisliyi”, 050642- “Qida məhsulları texnologiyası mühəndisliyi”, 050644- “İstehlak mallarının ekspertizası və marketinqi”, eləcə də 050510- “Ekologiya” ixtisasları üzrə əyani və qiyabi bakalavr təhsil pilləsində təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur.

© Müəlliflər kollektivi - 2017

© “İqtisad Universiteti” Nəşriyyatı – 2017

GİRİŞ

Üzvi və fiziki kimya – kimya elminin sürətlə inkişafda olan sahələrindən biridir. Bu inkişafıla bağlı üzvi maddələrin sayı sürətlə artmaqdadır. Kimyaçı alimlər elmdə mövcud sintez üsullarını təkmilləşdirərək yeni reaksiyalar kəşf edirlər. Üzvi kimyanın sürətlə inkişafı yeni fiziki metodların da tədqiqini zəruri edir. Sintetik üzvi kimyanın bazası əsasında üzvi kimyanın müstəqil bölmələri – üzvi və fiziki kimya, kvant-üzvi kimya, stereokimya, üzvi analiz, bioüzvi kimya meydana gəlmişdir. Üzvi kimya, neft kimyası, üzvi sintez, zərif üzvi sintez, polimer kimyası, ətirli maddələr kimyası, əczaçılıq sənayesi və s. kimi mühüm sahələrin yaranması üçün nəzəri əsas verir.

Üzvi və fiziki kimya kursunun dərinədən öyrənilməsi nəzəri məsələlərlə yanaşı təcrübi işlərin icrasını, analizini, fiziki-kimyəvi tədqiqini, müstəqil surətdə sintezlər aparmaq vərdişlərini aşılamağı tələb edir. Bu baxımdan təqdim olunan «Üzvi və fiziki kimya» adlı dərs vəsaiti UNEC və digər ali təhsil müəssisələrinin tədris proqramına müvafiq son məlumatlar nəzərə alınmaqla yenidən tədris-tematik plan əsasında tərtib edilmişdir.

Dərs vəsaiti üzvi kimya laboratoriyasında iş zamanı ümumi təhlükəsizlik qaydaları və baş verən hadisələr zamanı ilk tibbi yardım göstərilməsinin mühüm qaydalarının şərhilə başlayır. Laborator məşğələlərinin icrası üçün bunların tələbələrə dolğun şəkildə çatdırılması zəruri məsələlərdən biridir.

Dərs vəsaitində üzvi maddələrin mühüm fiziki-kimyəvi sabitlərinin təyini, fiziki tədqiqat üsulları: karbohidrogenlər, spirtlər, sadə və mürəkkəb efirlər, aldehid və ketonlar, karbon turşuları, fiziki və kolloid kimyaya aid nəzəri məsələlər şərh edilmişdir.

«Üzvi və fiziki kimya» fənnində hər bir mövzunun əvvəlində nəzəri məlumatlar şərh edilir ki, bunlar da görüləcək laboratoriya işlərinin nəzəri əsaslarını dərinədən öyrənməyə xidmət edir.

Kimyəvi proseslər həmişə müxtəlif fiziki hadisələrlə müşayiət olunurlar. Məsələn, əksər kimyəvi reaksiyalar istiliyin ayrılması və ya istiliyin udulması ilə gedir. Akkumulyatorlarda gedən kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı alınır, bir çox hallarda fiziki proseslər kimyəvi reaksiyaların baş verməsinə səbəb olur: maddələr qızdırıldıqda termiki parçalanmaya məruz qalırlar, bir sıra reaksiyalar işıq şüalarının təsiri ilə gedir. Elektroliz zamanı elektrik cərəyanı kimyəvi reaksiyaya səbəb olur və s. Ona görə də kimyəvi prosesləri – onları müşayiət edən fiziki hadisələri və onlara təsir edən faktorları nəzərə almadan dərinədən öyrənmək, onların qanunauyğunluqlarını aşkar etmək mümkün deyil.

Fiziki-kimyəvi prosesləri məhz bu planda onları müşayiət edən fiziki hadisələrlə və sistemə göstərilən fiziki təsirlə əlaqəli şəkildə

öyrənirlər. Başqa sözlə, fiziki kimya sistemdə baş verən proseslər zamanı hərəkətin kimyəvi və fiziki formalarının əlaqəsini və qarşılıqlı keçidlərini, bunlara müxtəlif amillərin təsirini öyrənən elmdir.

Fiziki kimyanın əsas məqsəd və vəzifələri – maddənin kimyəvi tərkibi, quruluşu, fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı əlaqələri, kimyəvi proseslərin istiqamətini müəyyən edən kriteriyaları, onların mexanizmini və sürətini, həmçinin bu proseslərə müxtəlif amillərin təsirini öyrənməkdir.

Müasir fiziki kimyanın əsas bölmələləri aşağıdakılardır:

Maddənin quruluşu. Bu bölmədə atom və molekulların quruluşu, maddələrin aqreqat halları öyrənilir.

Kimyəvi termodinamika. Fiziki kimyanın bu bölməsi termodinamikanın qanunlarını kimyəvi proseslərə tətbiq edir, reaksiyaların istilik effektlərini, öz-özünə getmə kriteriyalarını, kimyəvi tarazlığın yaranma şərtlərini öyrənir.

Kimyəvi kinetika və kataliz. Bu bölmə kimyəvi reaksiyaların sürətini və mexanizmini, onlara müxtəlif faktorların, o cümlədən katalizatorların təsirini öyrənir.

Məhlullar və faza tarazlıqları. Bu bölmədə çoxkomponentli homogen və heterogen sistemlərdə tarazlığın ümumi qanunauyğunluqları öyrənilir, elektrolit və qeyri-elektrolit məhlullarının xüsusiyyətləri, onların xassələrinin tərkibdən və başqa amillərdən asılılığı araşdırılır.

Elektrokimya bölməsində elektrolit məhlullarının elektrkəçiriciliyi, elektrokimyəvi elementlər, kimyəvi və elektrik enerjisinin qarşılıqlı çevrilmələri öyrənilir.

Səth hadisələri bölməsində heterogen sistemlərin faza sərhədlərində baş verən hadisələr öyrənilir. Adsorbsiya və desorbsiya prosesləri ilə əlaqədar proseslər daha mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Kolloid kimya. Fiziki kimyanın bu bölməsi bəzən müstəqil fənn kimi tədris edilir. Burada həqiqi məhlullarla qaba heterogen sistemlər arasında aralıq mövqe tutan və bir sıra spesifik xüsusiyyətlərə malik olan kolloid sistemlər öyrənilir. Bu bölmədə, həmçinin yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlulları haqqında məlumat verilir.

Kitabda rast gəldiyiniz kiçik qüsurlara görə Sizdən üzr istəyirik. Bu kitabın Sizə fayda verəcəyinə ümidvarıq.

Müəlliflər

LABORATORİYADA TƏHLÜKƏSİZLİK Q A Y D A L A R I

1. Tələbə müəllimin göstərdiyi ədəbiyyatı oxuyub öyrənməli, dəftərə lazımı qeydlər etməli və reaksiyaları yazmalı;
2. Təcrübə üçün lazım olan reaktivləri, qabları, cihazları və ləvazimatları hazırladıqdan sonra işə başlamaq lazımdır. İş göstəriləndiyi kimi, ardıcıl icra edilməlidir;
3. Reaktivlərin miqdarı kitabda göstərilmədikdə onlardan az miqdarda götürüb işlətməli və nəticəni dəftərə yazmalı;
4. Qablardan reaktiv götürdükdən sonra qabın ağzını bağlayıb yerinə qoymalı;
5. Heç bir reaktivə əllə toxunmamalı, bərk maddələri təmiz, quru qaşığı və ya şpatel ilə, mayeləri menzurka və ya pipetlə götürməli. Qaşığı, şpatel və pipetlə bir reaktiv götürüldükdən sonra onları yuyub-təmizləməmiş başqa reaktiv götürməməli;
6. Reaktivlərin dadına baxmaq və onları ehtiyatsız iyləmək olmaz, çünki bu başqa fəsadlara səbəb ola bilər;
7. Tezalıyan maddələrlə – efir, benzin, spirt və s. oddan uzaqda işləməli və heç bir zaman bunları iş stoluna gətirməməli;
8. İçərisində efir, spirt, benzol və başqa tezalıyan maddələr olan qabları–kolbanı, stəkanı və s. zəif alovda qızdırmalı, yanğı olduqda qabın ağzını asbest, yaş əski, rezin, şüşə, çini və ya metalla bağlamalı, yanan yeri qumla söndürməli;
9. Pis iyli və zəhərləyici maddələrlə təcrübələr sorucu şkafda aparılmalıdır, əks halda pis nəticə verə bilər;
10. İş qurtardıqdan sonra qaz, su kranlarını möhkəm bağlamalı və elektrik şəbəkəsini yoxlamalı.

İŞ VAXTI BƏDBƏXT HADİSƏ BAŞ VERDİKDƏ GÖSTƏRİLƏN İLK TƏDBİRLƏR

Laboratoriyada mütləq mini aptek olmaqla, içərisində isə bint, pambıq, yodun 3-5%-li spirtdə məhlulu, 1-2%-li sirkə turşusu, 3-5%-li soda məhlulu, borat turşusunun 2-3%-li məhlulu, KMnO_4 -ün 1-2%-li məhlulu, pikrin turşusunun doymuş məhlulu, qliserin, vazelin, spirt, gənəgərçək yağı, yanıq üçün məlhəm, benzol və ya benzin olmalıdır.

İş vaxtı bədbəxt hadisə baş verərsə aşağıdakı tədbirlər görülməlidir:

1. Yanan yerə qliserin yaxmalı və yaranı qatı KMnO_4 və ya pikrin turşusu, yaxud 50%-li tannin məhlulu ilə isladılmış tənzip, pambıq və bintlə bağlamalı, yanığa məlhəm də sürtmək olar.
2. Turşudan yanıq əmələ gələrsə əvvəlcə çoxlu su və sonra sodanın 2-3%-li məhlulu ilə yumalı, əmələ gələn yanığı da çoxlu su ilə və sonra 1%-li asetat turşusu məhlulu ilə yumalı, bromdan əmələ gələn yanığı benzol, benzinlə və ya hiposulfitin doymuş məhlulu ilə yuyub məlhəm sürtüb bağlamalı.
3. Gözə turşu düşərsə dərhal çoxlu su ilə, sonra sodanın 2-3%-li məhlulu ilə və yenə də su ilə yumalı.
4. Gözə qələvi düşsə, o saat çoxlu su, sonra borat turşusunun 2%-li məhlulu ilə yuyub, bir neçə damcı gənəgərçək yağı sürtməli.
5. Paltara turşu tökülərsə, əvvəlcə çoxlu su ilə və sonra 3%-li Na_2CO_3 məhlulu ilə, qələvi düşdükdə isə 1%-li asetat turşusu məhlulu ilə yumalı.

ZƏHƏRLƏNDİKDƏ İLK YARDIM

1. Xlor qazı ilə zəhərləndikdə dərhal təmiz havaya çıxmalı, süd, qatıq içməli, ammoniyakın zəif məhlulunu iyləməli.
2. Dəm qazı ilə zəhərləndikdə dərhal təmiz havaya çıxmalı, süni nəfəs verilməli və ammonium-hidroksidin zəif məhlulunu iyləməli.
3. Turşu ilə zəhərlənərkən, paltar və ya çay sodası məhlulu içməli və yaxud təbaşiri əzib suya tökərək içməli. Yumurta ağı məhlulu da içmək çox faydalıdır.
4. Sianid turşusu çox təhlükəlidir, onunla zəhərləndikdə dərhal qusdurmali, mədəni yudurtmalı və süni nəfəs verilməli, qatı qlükoza və ya şəkər məhlulu içməli.
5. Asetat turşusu ilə zəhərləndikdə qusmamalı, 1-2%-li soda məhlulu, MgO məhlulu və sonra süd içərək, mədəni yudurtmalı.

6. Qələvi ilə zəhərləndikdə duru sirkə, 1-2%-li asetat turşusu məhlulu içməli və ya limon yeməli.
7. Benzol, nitrobenzol, anilin, benzinlə zəhərləndikdə dərhal təmiz havaya çıxmalı, qusdurucu dərman içməli, süni nəfəs almalı.
8. Fenolla zəhərləndikdə 1-2%-li soda məhlulu içməli və mədəni yudurtmalı; süd, yumurta ağı və ya 5 hissə təmiz kalsiumhidroksid, 16 hissə şəkər və 40 hissə suyu qarışdırıb hazırlanmış məhluldan hər 5 dəqiqədən bir xörək qaşığı içmək də faydalıdır.

Üzvi maddələrlə işləməyə başlamazdan əvvəl təhlükəsizliyə aid olan təlimatı və işin gedişini ətraflı öyrənmək lazımdır. Otağa daxil olarkən, ilk növbədə, otağın havasını dəyişmək, sonra işığı yandırmaq lazımdır. Sınaq şüşələri və başqa şüşə qabları qızdırarkən ehtiyatlı olmalı və qabda hər hansı bir mayeni qızdırarkən onun ağzını özünüzdən uzaqlaşdırıb, əks istiqamətə yönəltmək lazımdır.

Adi distillə zamanı və həmçinin vakuumda işləyərkən yumrudibli, istiyə davamlı kolbalardan istifadə etməli, zəhərli reaktivlərlə işləyərkən əllərinizə rezin əlcək geymək lazımdır. Qıcıqlandırıcı və zəhərli maddələrlə mütləq sorucu şkaf altında işləmək lazımdır. Aşağı temperaturda qaynayan çoxlu miqdarda maddələrlə işlədikdə elə etmək lazımdır ki, otaqda heç bir qızdırıcı cihaz olmasın, əks halda partlayış baş verə bilər. Əgər ehtiyatsızlıq üzündən alovlanma baş verərsə, dərhal onu laboratoriyada olan qumla söndürmək lazımdır. Yanğını bəzən karbon (IV) xloridlə söndürürlər. Bu zaman onun buxarları və parçalanması nəticəsində alınan fosgen qazı otaqda qala bilər. Ona görə də tez otağın havasını dəyişdirmək lazımdır. Qələvi metallarla baş verən yanmanı heç vaxt su, karbonxlorid və karbonat turşusu ilə söndürmək olmaz! Əks halda partlayış baş verə bilər.

Laboratoriya işi № 1

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏMİZLƏNMƏSİ VƏ AYRILMASI METODLARI

Kimyəvi reaksiyalar zamanı alınmış məhsullarda adətən qarışıqlar olur və o, xam məhsul adlanır. Qarışıqların tərkibində həlledicilər, ilkin maddələr, aralıq məhsullar və s. ola bilər. Ona görə də, belə xam məhsulları mütləq təmizləmək lazımdır. Təmizləmə metodları maddələrin fiziki və kimyəvi xassələrindən asılıdır. Laboratoriyada maddələri təmizləmək üçün müxtəlif metodlardan istifadə olunur. Onlardan ən çox istifadə olunan aşağıdakılardır:

- 1) müxtəlif distillə üsulları; fraksiyalı, vakuumda, su buxarı ilə və s.
- 2) kristallaşma;
- 3) ekstraksiya;
- 4) sublimasiya.

Sübut olunmuşdur ki, saf maddə, yəni tam təmiz maddə almaq mümkün deyildir.

Təcrübə 1. Suspenziyaların ayrılması

Çöküntüdə olan üzvi maddələri ana məhluldan süzməklə ayırırlar. Az miqdarda maddələrin ayrılması üçün sentrifuqadan istifadə olunur.

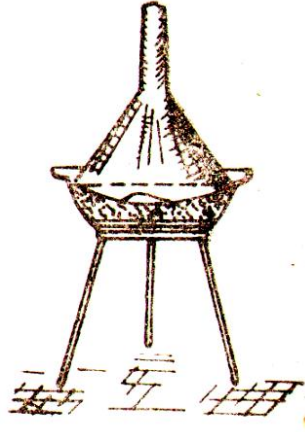
Üzvi birləşmələr adətən həlledicilərdə yaxşı həll olur. Üzvi kimya laboratoriyalarında süzmə məqsədilə Büxner qıfından istifadə olunur. Bu məqsədlə çini materialdan hazırlanmış Büxner qıfının içərisinə filtr kağızı qoyulur və qıf qalın divarlı kolbaya-Bunzen kolbasına taxılır. Bunzen kolbasının bir ucu vakuuma birləşdirilir. Bu cihaz vasitəsilə həlledici əsas maddədən tamamilə sorulub çıxarılır. Filtrdə yığılmış çöküntü şüşə çubuqla basılır. Bu proses o vaxta qədər davam etdirilir ki, məhlul damcılansın. Bu vaxt qıfda olan çöküntü üzərindəki maye qatı yox olur. Bu əməliyyatı bir neçə dəfə təkrar edirlər, sonra çöküntünü filtdən çıxarıb qurudurlar.

Təcrübə 2. Sublimasiya

Bəzi bərk maddələr qızdırıldıqda maye hala keçmədən birbaşa qaza çevrilir. Buxarları soyutduqda isə maye hala keçmədən yenidən bərk hala keçir. Bu hadisə sublimasiya hadisəsi adlanır. Qızdırıldıqda parçalanmayan və ərimədən buxarlaşan maddələr sublimasiya ilə təmizlənir. Məsələn, naftalin, ftal anhidridi və s. bu üsulla təmizlənir.

Tədqiq edilən maddə çini kasaya yerləşdirilir və üstü kasanın diametrinə uyğun gələn qıfıla örtülür. Qıfın ucunu pambıqla, çini kasanın üstünü isə məsaməli filtr kağızı ilə örtürlər. Məsaməli filtr kağızı ilə çini

kasanın üzərini ona görə örtürlər ki, sublimasiya olunmuş maddə yenidən kasaya düşməsin. Kasanı qıfıla birlikdə zəif od üzərində qızdırmaq lazımdır. Maddənin buxarları soyuq qıfı toxunaraq kristallaşır. Bu metodla miqdarı bir qədər çox olan maddəni sublimasiya edirlər. Alınmış kristalları ərimə temperaturunun təyini üçün də istifadə etmək olar.



Şəkil 1. Süblimasiya üçün qurğu

Az miqdarda maddəni sublimasiya üsulu ilə təmizləmək üçün iki saat şüşəşindən istifadə olunur. Şüşənin üzərinə təmizlənəcək maddə tökülür və deşiklənmiş filtr kağızı ilə örtülür. Bundan sonra isladılmış süzgəc kağızı ilə örtülmüş ikinci şüşə onun üzərinə qoyulur. Aşağıdakı şüşə zəif alovda qızdırılır. Maddə buxarlanaraq üstündəki şüşənin səthində toplanır.

Sublimasiya üsulu ilə təmizləmə əməliyyatı aparmaq üçün maddə çox narın əzilməlidir. Çünki sublimasiya prosesi maddənin səthində gedir.

Benzoy turşusunun sublimasiyası

İşin gedişi:

Çini qaba 1 qram benzoy turşusu töküüb, üstünü məsaməli filtr kağızı ilə örtərək onun üzərinə şüşə qıf keçirməli. Şüşə qıfın borusu pambıqla örtülməlidir. Çini qabı asbest toru üzərinə qoyub zəif qızdırmalı. Sublimasiya qurtardıqdan sonra qızdırmanı saxlamalı və tam soyuyana qədər gözləməli. Sonra təmizlənmiş saf benzoy turşusunu quru süzgəc kağızına keçirmək lazımdır. Sublimasiya üsulu ilə naftalini, ftal anhidridini, salisil turşusunu və s. təmizləmək olar.

Təcrübə 3. Ekstraksiya

Bərk və maye qarışıqlardan bir maddəni həlledici vasitəsilə başqasından ayırmaq olar. Bu üsul qarışıqdakı bir maddənin digərinə nisbətən

müəyyən həlledicidə yaxşı həll olmasına əsaslanır və sənayenin müxtəlif sahəsində istifadə edilir. Laboratoriyada ekstraksiya adi qabda və ya Sokslet cihazında aparılır.

Ekstraksiya apararkən elə həlledici seçmək lazımdır ki, təmizlə-nəcək maddə həmin həlledicidə yaxşı həll olsun, qarışıqlar isə həll ol-masın. Məsələn, dietilefiri, xloroform, dixloretan, benzol, etilasetat və tetraxlorometan belə həlledicilərə misaldır.

Üzvi kimya laboratoriyalarında adətən sulu məhlulları ekstraksiya yolu ilə ayırırlar. Bu məqsədlə ayırıcı qıf götürülür. Ayırıcı qıfa ekstrak-siya ediləcək məhlul və ekstragent əlavə edilir və çalxalanır. Əvvəlcədən qıfın ağzını tıxacla bağlamaq və kranı bağlı vəziyyətə çevirmək lazımdır. Qıfda yaranan təzyiqi aradan qaldırmaq məqsədilə aradır tıxacı çıxarmaq lazımdır. Sonra qıfda maye təbəqələrə ayrılanadək sakit saxlanmalıdır. Maye iki təbəqəyə ayrıldıqdan sonra qıfdan tıxacı çıxarmaq, kranı eh-tiyatla açıb, aşağı layda olan fazanı süzüb ayırmaq lazımdır. Üst təbəqə-dəki maye isə qıfın ağzından süzülüb qəbulediciyə tökülür. Bərk maddə-ləri qarışıqlardan ekstraksiya yolu ilə ayırmaq olar. Belə ki, bərk maddə götürülən həlledicidə yaxşı həll olursa, onu adi temperaturda süzgəc ka-ğızının üstündə həlledici ilə bir neçə dəfə yumaqla ekstraksiya etmək olar. Əgər maddə götürülmüş həlledicidə pis həll olarsa, belə halda eks-traksiya xüsusi cihazlarda aparılır.

İşin gedişi:

- Yumrudibli kolbaya 1-2 qram hidroxinon və 50 ml su töküb, kolbanı isti su hamamında qızdırmalı.

Su hamamı içərisində maye olan kolbanın həcmindən böyük həcmli qabdır. Su hamamında kolbanın içərisindəki mayeni qarışdırmaqla üzərinə bir qədər hidroxinon əlavə edilir və yenə də qarışdırılır. Məhlul soyuduqdan sonra onu ayırıcı qıfa keçirməli və üzərinə 20 ml efir əlavə edilməlidir. Ayırıcı qıfın ağzını tıxacla bağlayıb onu bir neçə dəfə çalxalamaq lazımdır. Ayırıcı qıfda əmələ gələn efir buxarını çıxartmaq məqsədilə qıfın tıxacını bir neçə dəfə açıb-bağlamaq lazımdır. Sonra ayırıcı qıfı ştativə bağlayıb, onu sakit buraxmalı. Bu vaxt efir və su təbəqəsi bir-birindən ayrılır. Kranı açıb aşağı hissədə olan su təbəqəsini ayırıb atmalı, üst efir təbəqəsini isə farfor kasaya töküb, isti su hama-mında yerləşdirməli. Bu vaxt efir içərisində həll olmuş hidroxinondan ayrılıb uçuş və kasada təmiz hidroxinon qalır. Alınan kristalları qurudub, nümunəni çəkmək və itkini hesablamaq lazımdır.

Təcrübə 4. Kristallaşdırmaqla təmizləmə

Bərk halda olan qarışıq maddələri kristallaşdırmaqla təmizləmək olur. Kristallaşdırmaqla təmizləməkdən ötrü elə həlledici tapmaq lazımdır

ki, həmin həlledicidə maddə adi şəraitdə çox az və ya heç həll olmasın, qızdırdıqda isə yaxşı həll olsun. Həlledici olaraq etil spirti, metil spirti, benzol, aseton, su və s. götürülür.

Maddə həlledicidə qızdırılmaqla həll edilib, isti ikən süzülür və filtrat soyumağa buraxılır; bu zaman həll olan maddənin kristalları ayrılır. Süzməklə kristallar ayrılıb bir neçə dəfə həlledici ilə yuyulur və süzgəc kağızına yığılaraq qurudulur.

Maddəni tamamilə təmizləmək üçün kristallaşdırmanı bir neçə dəfə təkrar etmək lazımdır.

Lazım olan maddələr, qablar və vəsaitlər: oksalat turşusu 2 q, benzoy turşusu 1 q, kiçik stəkan və ya kolba 2 ədəd, 5-6 ədəd sınaq şüşələri, süzgəc kağızı, şüşə çubuq, təmiz su.

İşin gedişi:

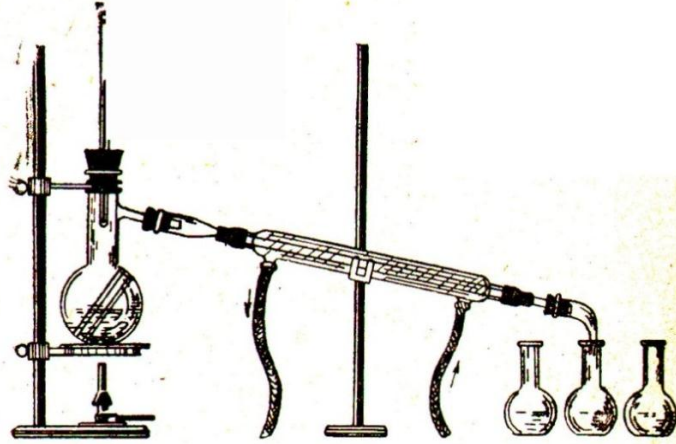
75-100 ml-lik stəkan və ya kolbaya 1 qram benzoy turşusu töküüb üzərinə 50 ml su əlavə edərək qaynayana qədər qızdırılır; bu zaman benzoy turşusu tamamilə həll olacaqdır. Məhlul isti ikən qarışıq süzgəc kağızından süzülür və filtrat iki hissəyə bölünür. Bir hissə soyuq su içində və ya su kranı altında soyudulur. Digər hissə isə tədricən soyumağa buraxılır.

Tez soyuduqda kiçik ölçülü, tədricən soyuduqda isə benzoy turşusunun iri kristalları əmələ gəlir. Oksalat turşusundan 2 qram 50 ml suda qızdırmaqla həll edib qalan əməliyyatı benzoy turşusunda olduğu kimi icra etməli. Kristallaşdırmaqla alınan benzoy və oksalat turşusunun ərimə temperaturu təyin edilir.

Təcrübə 5. Distillə

Reaksiya məhsullarının təmizlənməsi və ayrılması üçün ən əlverişli üsul distillədir. Distillə prosesi maddələrin qaynama temperaturlarının fərqi əsasən onları qaynadıb qovmaq və ayırmağa əsaslanır. Ayrılacaq maddələrin qaynama temperaturları arasında fərq nə qədər çox olarsa, maddələri bir o qədər təmiz halda ayırmaq olar. Məlumdur ki, hər bir maddənin özünün fərdi qaynama temperaturu vardır, buna qaynama nöqtəsi deyilir. Distillənin bir çox növləri vardır: Sadə distillə; su buxarı ilə distillə; fraksiyalı distillə; vakuumda distillə. Sadə distillə üsulu ilə asan ayrılan qarışıqları ayırırlar. Proses Vyürs kolbasında aparılır. Kolbanın yan borusu Libix soyuducusu ilə, allonj və qəbuledici ilə birləşdirilir; Distillə zamanı qovulacaq maddənin buxarları termometrə toxunaraq soyuducuya keçir, orada buxar kondensləşərək, qəbulediciyə toplanır. Yüksək qaynama temperaturuna malik olan üzvi maddələr distillə zamanı parçalanır, bunun qarşısını almaq üçün belə maddələri aşağı təzyiqdə distillə etmək lazımdır. Atmosfer təzyiqini iki dəfə azaltdıqda qaynama

temperaturu 18-20°C aşağı düşür. Maddələri təmizləmək üçün vakuumda distillədən geniş istifadə olunur. Vakuum yaratmaq üçün su və yağ nasoslarından istifadə olunur.



Şəkil 2. Su buxarı ilə distillə üçün qurğu

Elə maddələr vardır ki, onlar havada parçalanır. Belə maddələri təsirsiz qaz mühitində (azot, arqon) distillə edirlər. Maddəni vakuumda qovmaq üçün Klayzen kolbasından istifadə olunur və qurğuda təzyiq civə monometri vasitəsilə ölçülür. Sistemdə müvafiq vakuum yaratdıqdan sonra Klayzen kolbasını qızdırmaq lazımdır.

Benzol və toluoldan ibarət qarışığı bir-birindən atmosfer təzyiqində distillə üsulu ilə ayırmalı.

Distillə üçün lazım olan ləvazimatlar: kolba, defleqmatör, termometr, soyuducu, allonj, qəbuledicilər.

Reaktivlər: benzol (qaynama temperaturu 80,3°C), toluol (qaynama temperaturu 110,6°C).

İşin gedişi:

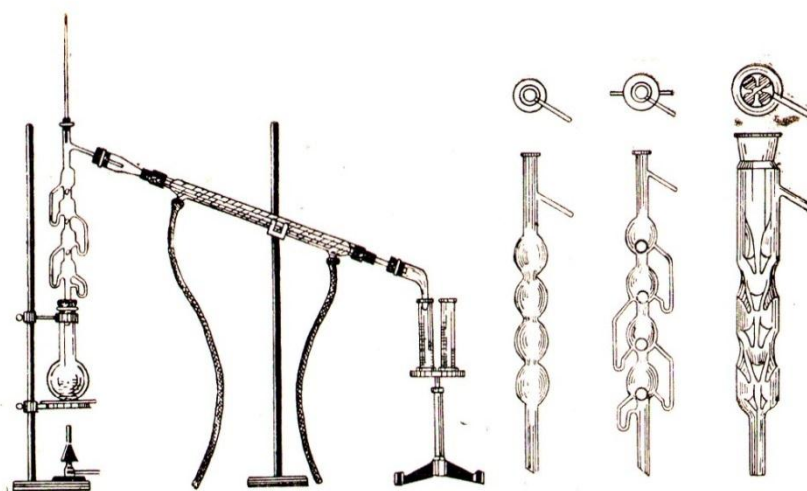
Yumrudibli kolbaya əvvəlcə çini farfor qırıntıları atılır. Kolbaya onun həcmnin 2/3 hissəsi qədər benzol ilə toluol qarışığı tökülür. Sonra kolba defleqmatörə birləşdirilir, defleqmatörün boğazına termometr taxılır. Qurğu soyuducu, allonj və qəbuledici ilə təmin olunur. İçərisində maye olan kolba zəif alovla qızdırılır. Qızdırılma zamanı termometrə diqqət yetirmək lazımdır. Qəbulediciyə maddənin ilk damcısı düşən kimi termometrdeki temperatur qeyd edilir. Sonra 80°C-dəki damcılar qəbulediciyə yığılır. Temperatur yavaş-yavaş yuxarı qalxmağa başlayır və

110°C-də yenidən damcılar əmələ gəldikdə qəbuledicini dəyişib yeni qəbuledici ilə əvəz etmək lazımdır. Bu, toluoldur.

Təcrübə 6. Fraksiyalı distillə

Qaynama temperaturları bir-birinə yaxın olan və bir-birində yaxşı həll olan mayeləri fraksiyalı distillə ilə bir-birindən ayırmaq olur. Distillə zamanı ayrı-ayrı fraksiyaları toplayıb təkrar distillə etdikdə qaynama temperaturu daha yaxın olan mayələr bir-birindən ayrılır.

Distillə defleqramator və ya kolonlar vasitəsilə şəkil 3-də göstərilən qurğuda aparılır.



Şəkil 3. Defleqramator ilə fraksiyalı distillə üçün qurğu

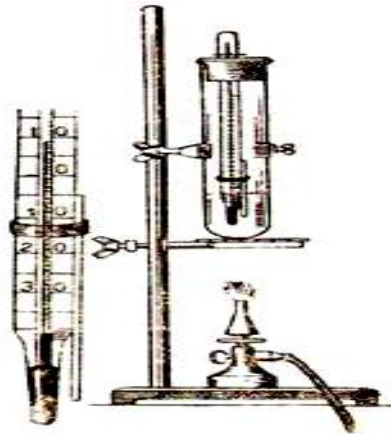
Defleqramator əvəzinə rektifikasiya kolonundan da istifadə etmək olar. Məqsəd yüksək dərəcədə qaynayan mayeləri soyudub distillə qabına qaytarmaq və tez qaynayan mayələrin buxarını soyuducuya keçirməkdir. Məsələn, defleqramatorlu qurğu fraksiyalı distillə üsulu ilə spirt, benzol, toluol və ksilolu qarışıqlardan, benzin, liqroin, kerosin və başqa məhsulları isə neftdən ayırırlar.

Laboratoriya işi № 2

ƏRİMƏ TEMPERATURUNUN TƏYİNİ

Bərk maddələrin saflığını, təmizliyini yoxlamaq üçün onun ərimə temperaturunu təyin edirlər. Əgər maddənin tərkibində qarışıqlar olarsa, onda həmin maddə öz ərimə temperaturundan aşağı temperaturda əriyir. Hər bir maddənin özünəməxsus ərimə temperaturu vardır.

Maddənin ərimə temperaturunu təyin etmək üçün onu şüşə kapilyar boruya doldururlar. Qurğu içərisi qatı sulfat turşusu ilə doldurulmuş yumrudibli kolbadan ibarətdir. Kolbanın içərisinə ucuna kapilyar taxılmış termometr daxil edilir. Tədqiq ediləcək maddə kapilyara doldurularaq rezin həlqə ilə termometrə taxılır. Kolba ştativə bərkidilmiş asbest tor üzərinə yerləşdirilir və qaz lampası ilə qızdırılır. Bərk maddənin maye halına keçdiyi anı, yəni temperaturu qeyd edirlər və bu temperatur həmin maddənin ərimə temperaturu hesab edilir. Daha dəqiq nəticə almaq üçün təcrübəni 2-3 dəfə təkrar etmək lazımdır.



Şəkil 4. Ərimə temperaturunu təyin etmək üçün qurğular

Laboratoriya işi № 3

QAYNAMA TEMPERATURUNUN TƏYİNİ

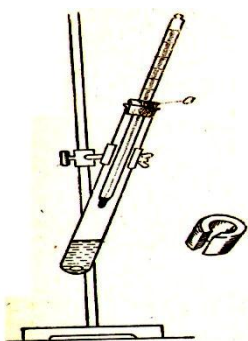
Maye maddələrin təmiz olmasını bilmək üçün onların qaynama temperaturunu təyin etmək lazımdır. Təmiz maddələr eyni temperaturda distillə olunmağa başlayır və distillənin sonuna qədər temperatur dəyişmir.

Lazım olan reaktivlər və vəsaitlər: metil spirti, etil spirti, xloroform, dördxlörlü karbon, benzol, sınaq şüşəsi, kolba, termometr, tıxac, tıxacdeşən və metal ştativ.

İşin gedişi:

Tıxacdeşən ilə tıxacı termometrin diametrindən bir az kiçik ölçüdə deşmək lazımdır. Tıxacı yan hissəsindən elə kəsmək lazımdır ki, termometrin dərəcələrini asanlıqla görmək mümkün olsun.

Temperaturu təyin olunacaq maddənin miqdarı azdırsa, təcrübəni sınaq şüşəsində və ya kiçik kolbada aparmaq olar. Termometr keçirilmiş tıxac sınaq şüşəsinə keçirilir və tutacaq ilə ştativə bərkidilib yavaş-yavaş qızdırılır.



Şəkil 5. Sadə şəkildə qaynama temperaturunu təyin etmək üçün qurğu

Termometrin civə olan ucu mayenin səthindən bir az hündürdə olmalıdır. Maye qaynadıqda onun buxarı qabın yuxarı hissəsinə qalxır və soyuyaraq damcı-damcı aşağı hissəsinə axır. Cihazı qızdırarkən daima termometrə nəzarət etməli. Maye qaynadıqdan sonra termometrin civəsi daha yuxarı qalxmırsa, civənin dayandığı nöqtə qeyd edilir və qızdırma dayandırılıb termometr 20-25°C göstərənə qədər cihaz soyudulur.

Bu temperaturda sınaq şüşəsi yenidən qızdırılır. Termometrin son göstərdiyi dərəcə qeyd edilir və əvvəlki ilə tutuşdurulur. Nəticə eynidirsə, qaynama temperaturu düzgün təyin edilmişdir.

Laboratoriya işi № 4

MADDƏNİN SİXLİĞİNİN TƏYİNİ

Maddənin sıxlığı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

ρ - sıxlıq, m – maddənin kütləsi; v – həcm

Maddə kütləsinin həcmə olan nisbətində onun **sıxlığı** deyilir. Bir maddənin sıxlığının digər maddənin sıxlığına olan nisbətində nisbi sıxlıq deyilir və d_{nis} hərfi ilə işarə edilir.

Maye və bərk halda olan maddələrin nisbi sıxlığı onların sıxlığının 4°C temperaturda götürülmüş distillə suyunun sıxlığına olan nisbətə ilə ölçülür:

$$d = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

Suyun və tədqiq olunan maddənin kütlələri eyni temperaturda və eyni həcmdə olarsa, onda nisbi sıxlıq d_{nis} onların kütlələrinin nisbətində bərabər olur:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1}; \quad \rho_2 = \frac{m_2}{V_2}; \quad V_1 = V_2$$

$$d = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1 V_2}{V_1 m_2} = \frac{m_1}{m_2};$$

Nisbi sıxlıq temperaturdan asılıdır, temperatur artdıqda sıxlıq azalır, temperatur azaldıqda isə sıxlıq artır. Ona görə də sıxlığı göstərdikdə onun hansı temperaturda təyin edilməsini də göstərmək lazımdır. Bu d_4^{20} ilə ifadə edilir. Nisbi sıxlıq adətən sıxlığı 4°C -də demək olar ki, vahidə bərabər ($0,99997 \frac{\text{g}}{\text{sm}^3}$) olan suya görə təyin edilir.

Təcrübə 1. Sıxlığın piknometr vasitəsilə təyini

Sıxlığı piknometr vasitəsilə ölçmək üçün 1-2 ml həcmində olan piknometrdən istifadə edilir. Piknometrə əvvəlcə xrom qarışığı töküb, onu bir neçə gün saxlayırlar. Sonra piknometri boşaldıb onu çoxlu miqdar su ilə yumalı və axırda distillə suyu ilə çalxalayıb yumaq lazımdır. Onu quruducu şkafda qurutduqdan sonra otaq temperaturunda soyutmaq lazımdır. Sonra təmiz, quru piknometr analitik tərəzidə çəkilib və bu

rəqəm qeyd olunur. Əməliyyat bir neçə dəfə təkrar olunur, o vaxta qədər ki, piknometrin sabit çəkisi alınsın.

Maddənin sıxlığını hesablamaq üçün 20°C temperaturda piknometrdə götürülən maddənin kütləsini 4°C temperaturda piknometrdə götürülən suyun kütləsinə bölmək lazımdır:

$$d = m_1 / m_{su}$$

d - maddənin sıxlığı; m_1 – piknometrdəki maddənin kütləsi; m_{su} – 4°C temperaturda piknometrdə olan suyun kütləsi. Bu, «su ədədi» adlanır.

Mayenin sıxlığını təyin etmək üçün əvvəlcə su ədədi tapılır. Bunun üçün piknometrə təzə qaynadılmış distillə suyu kiçik şüşə qıf vasitəsilə tökülür. Elə etmək lazımdır ki, suyun həcmi piknometrdəki meniks xəttindən bir az yuxarı olsun. Sonra piknometri içərisində su olan böyük stəkana və ya sulu termostata salırlar. Stəkana termometr daxil edirlər. Elə etmək lazımdır ki, stəkandakı suyun temperaturu 20°C-dən yuxarı qalxmasın. Stəkandakı suyun səviyyəsi piknometrdəki distillə suyunun səviyyəsindən yuxarı olmalıdır. Bu vəziyyətdə piknometri suda 20 dəqiqə saxlamaq lazımdır. Sonra süzgəc kağızı vasitəsilə piknometrdəki suyun artığı, yəni meniksə qədər olan su götürülür. Piknometrin boğazı süzgəc kağızı ilə qurudulduqdan sonra stəkandan çıxarılır, dəsmal ilə qurudulur və analitik tərəziyə qoyulur. O, tərəzidə təxminən 10-20 dəqiqə qalmalıdır ki, tərəzinin temperaturuna uyğunlaşsın. Bundan sonra piknometr analitik tərəzidə çəkilir və **m** hərfi ilə göstərilir. Sonra aşağıdakı tənəsübdən 4°C temperaturda piknometrdə olan suyun kütləsi **m_{su}** təyin edilir.

$$0,99823/1 = m/m_{su}$$

1-1ml.suyun 4°C temperaturdakı kütləsi.

Piknometrin su ədədi təyin edildikdən sonra 20°C temperaturda həmin piknometrdə tədqiq ediləcək mayenin kütləsi tapılır. Bu, yuxarıda yazılmış qayda ilə aparılır. Piknometri təyin ediləcək maye ilə doldurub, 20 dəqiqə içərisində su olan stəkana salınır. Sonra onu qurudub, içərisindəki suyun kütləsi tapılır.

$$d_4^{20} = \frac{m - m_b}{c}$$

0,99823 20°C-də suyun sıxlığıdır.

Burada, c – su ədədi,

m – piknometrin maddə ilə çəkisi,

m_b – piknometrin boş çəkisi.

Laboratoriya işi № 5

ŞÜASINDIRMA ƏMSALININ TƏYİNİ

Şüasındırma əmsalı refraktometr vasitəsilə təyin edilir. Bu məqsədlə çox vaxt Abbe və ya IRF-22 refraktometrindən istifadə olunur.

Bunun üçün refraktometrin iki yarım kürədən ibarət olan ikiqat prizması həlledici ilə təmiz silinir. Həlledici kimi etil spirti, tsikloheksan, efirdən istifadə etmək olar. Sildikdən sonra həlledici quruyanaqadək prizmanı açıq saxlamaq lazımdır. Quruduqdan sonra pipet vasitəsilə tədqiq edilən mayedən bir damla götürüb onu prizmanın üzərinə tökülür, sonra prizmanın iki yarım kürəsi ilə bağlanır. Bundan sonra okulyara baxaraq, eyni zamanda refraktometrin sağ tərəfində olan mühərriki hərəkətə gətirərək görünən işıqlı və tünd sahələri ayıran xətti çarpaz xəttin mərkəzi ilə birləşdirirlər. Şkalada qeyd olunan rəqəmlər maddənin şüasındırma əmsalını göstərir. Şüasındırma əmsalı temperaturdan asılıdır. Hər dəfə təcrübədən sonra refraktometrin prizmasını həlledici ilə (islədilmiş pambıqla) silib təmizləmək lazımdır.

Təmiz maddələrin molekulyar refraksiyası (MR_D) iki üsulla hesablanır:

1. Lorens–Lorents formuluna görə;

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Burada, n – maddənin şüasındırma əmsalı (n_D^{20})

d – maddənin sıxlığı (d_4^{20});

M – maddənin nisbi molekulyar kütləsi.

Molekulyar refraksiyanın Lorens-Lorents formuluna görə hesablanmış qiyməti təcrübi qiymət adlanır.

2. Molekula daxil olan elementlərin atom refraksiyaları və təkqat olmayan rabilərin inkrementlərinə görə.

Bu üsulla molekulyar refraksiyanı hesablayan zaman, atom refraksiyaları və inkrementlər toplanır. Molekulyar refraksiyanın bu cür hesablanmış qiyməti nəzəri qiymət adlanır.

Laboratoriya işi № 6

MADDƏLƏRİN QURUDULMASI YOLLARI

Təcrübə 1. Maddələrin qurudulma üsulları

Maddələri sudan qurutmaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir. Bunlardan fiziki üsullarla təmizlənmə kristallaşdırma, sublimasiya, distillə, ekstraksiya, buxarlanma üsullarını göstərmək olar. Bundan başqa maddələri qurutmaq üçün müxtəlif suuducu maddələrdən istifadə edilir. Bu maddələr suyu absorbsiya edərək, kristalhidratlar və ya onunla kimyəvi birləşmə əmələ gətirirlər. Suuducu maddələri elə seçmək lazımdır ki, o, tədqiq ediləcək maddə ilə reaksiyaya girməsin. Bir qədər gözlədikdən sonra, tədqiq ediləcək maye filtr kağızından süzülür. Suuducu maddə filtr kağızının üzərində qalır. Onu atırlar.

Suuducu maddə tədqiq ediləcək mayenin təbiətinə müvafiq seçilir.

Təcrübə 2. Bərk maddələrin qurudulması yolları

Bərk maddələr qurudulduqda onların tərkibində olan su otaq temperaturunda və ya qızdırmaqla buxarlandırılır və yaxud 0°C-dən aşağı temperaturda soyutmaqla dondurulur.

Havada qurutma. Bərk maddələri adətən havada qurudurlar. Bunun üçün kristalları şüşə qab və ya süzgəc kağızının üzərinə sərib qurudurlar. Qurutma prosesini quruducu şkafda bir qədər yüksək temperaturda da aparmaq olar. Bərk maddələri kimyəvi su udularla qurutmaq üçün eksikatorlardan istifadə edilir.

Vakuumda qurutma. Bərk maddələri vakuumda qurutmaq üçün vakuum-eksikatorlardan istifadə edilir.

Ən çox istifadə olunan suuducu maddələr:

P₂O₅ – fosfat anhidridi – turş və neytral qazlar, asetilen, karbohidrogenlərin halogenli törəmələri, turşu məhlulları üçün;

H₂SO₄ – turş və neytral qazlar üçün;

Natronlu əhəng, CaO, BaO – əsasi və neytral qazlar, aminlər, spirtlər, sadə efirlər üçün;

NaOH, KOH – ammoniyak, aminlər, sadə efirlər, karbohidrogenlər üçün;

K₂CO₃ – aseton və aminlər üçün.

Metallik natrium – sadə efirlər, üçlü spirtlər, karbohidrogenlər üçün.

CaCl₂ – alkanlar, alkenlər, aseton, sadə efirlər, neytral qazlar, HCl üçün.

Na_2SO_4 , MgSO_4 – mürəkkəb efirlər, müxtəlif təsirə həssas olan üzvi maddələr üçün.

Silikagel – eksikatorlarda bərk maddələr üçün.

Na_2SiO_3 , CaSiO_3 – qazların qurudulması üçün.

Təcrübə 3. Mayelərin qurudulması yolları

Üzvi mayeləri susuzlaşdırmaq üçün onların içərisinə az miqdarda suuducu maddə töküüb, saxlamaq lazımdır. Əgər mayenin içərisində suyun miqdarı çox olarsa, onda proses bir neçə mərhələdə aparılmalıdır. Bunun üçün hər dəfə mayeni suuducu maddənin üzərindən süzməli və yenidən suuducu maddədən bir az əlavə etməli. Bu prosesi bir neçə dəfə təkrar etmək lazımdır. Əgər suuducu maddə mayenin içərisində həll olmayıbsa və ya rəngini dəyişməyibsə, onda bu o deməkdir ki, qurudulacaq maddənin tərkibində su qalmayıb, o tam susuzlaşdırılıb. Maye maddələri 0°C temperaturdan aşağı temperaturadək soyutmaqla sudan ayırmaq olar. Qarışıq soyudulduqda su donur və bundan sonra üzvi maddəni süzməklə buzdan ayırırlar. Bu prosesi bir neçə dəfə təkrar etməklə üzvi maddəni tam susuzlaşdırmaq olar. Benzolu bu üsulla qurutduqda tam susuz, mütləq benzol alınır.

Mayeləri susuzlaşdırmaq üçün ən çox istifadə olunan suuducu maddələr:

CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – aldehidlər üçün;

NaOH , KOH , K_2CO_3 – aminlər üçün;

K_2CO_3 – hidrozinlər üçün;

K_2CO_3 , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – ketonlar üçün;

CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_2O_5 , H_2SO_4 – halogenli birləşmələr üçün;

K_2CO_3 , CuSO_4 , CaO , Na_2SO_4 , BaO – spirtlər üçün;

KOH , K_2CO_3 , BaO – əsaslar üçün;

Na_2SO_4 – turşular üçün;

CaCl_2 , K_2CO_3 , CuSO_4 – sadə efirlər üçün və s.

Qazların və mayelərin qurudulmasında seolitlərdən geniş istifadə edilir. Bu məqsədlə seolitləri istifadə etməzdən əvvəl bir neçə saat $300\text{-}450^\circ\text{C}$ temperaturda közərtmək lazımdır. Sonra $100\text{-}150^\circ\text{C}$ -ə qədər soyudub ağzı bağlı qabda saxlayırlar.

Təcrübə 4. Qazların qurudulması yolları

Qazların qurudulması prosesi onların xassələrindən asılıdır. Qazları bərk və ya maye suuducularla qurudurlar. Qazları dondurmaqla da qurutmaq mümkündür.

Qazlar çox vaxt bərk suuducu maddələrlə qurudulur. Bunun üçün suuducu kalonlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə kalonların içərisi kalsium-xlorid, fosfat anhidridi, natrium-hidroksid, kalium-hidroksid, maqnezium-perxlorat və başqa maddələrlə doldurulur. Suuducu maddənin

qaz axını ilə aparılmasının qarşısını almaq üçün kalonkanın yuxarı və aşağı hissələrinə şüşə pambıq taxılır.

Maddələri maye suuducu maddələrlə qurutmaq üçün qazlar müxtəlif xüsusi şüşə qablardan keçirilir. Bu vaxt suuducu olaraq qatı sulfat turşusundan istifadə edilir. Son zamanlar qazları daha yaxşı qurutmaq üçün məsaməli arakəsməsi olan qablardan istifadə olunur.

Aşağı temperaturda qaynayan qazları soyutmaqla qurudurlar. Bunun üçün qazı boru vasitəsilə soyuducu qabın içərisinə buraxmaq lazımdır. Qabın soyudulması üçün quru buzun aseton və ya spirt ilə qarışığından istifadə edilir. Qazları qurutmaq üçün maye azotdan da istifadə etmək olar. Sonuncu üsul qazların qurudulmasında ən çox tətbiq olunan üsuldür.

Laboratoriya işi № 7

HƏLLEDİCİLƏR VƏ ONLARIN TƏMİZLƏNMƏSİ ÜSULLARI

Üzvi həlledicilər üzvi kimya laboratoriyalarında geniş istifadə edilir. Üzvi həlledicilər bir çox sintezlərin aparılmasında, reaksiya məhsullarının təmizlənməsində və maddələrin fiziki xassələrinin öyrənilməsində istifadə edilir.

Üzvi həlledicilər həm sərbəst, həm də başqa həlledicilərlə (benzin, petrolein efiri və s.) birlikdə ola bilər. Susuz həllediciləri mütləq adlandırırırlar. Məsələn, mütləq spirt, mütləq efir.

Bütün həlledicilər fiziki kəmiyyətlərlə xarakterizə olunur. Məsələn, qaynama temperaturu, sıxlıq, şüasındırma əmsalı və s.

Aşağıda bəzi həlledicilərin təmizlənməsi və mütləq hala keçməsi üsulları verilmişdir.

Dietil efiri və ya sadəcə olaraq efir:

Qaynama temperaturu $34,60^{\circ}\text{C}$; $d_4^{15} = 0,7193$; $n_D^{20} = 1,3527$.

O, üzvi maddələrin ekstraksiya edilməsində və element üzvi birləşmələrin sintezində tətbiq edilir. Dietil efirinin su ilə azeotrop qarışığı $34,15^{\circ}\text{C}$ temperaturda qaynayır və tərkibində 1,26% su saxlayır. Satışda olan dietil efirinin tərkibində sudan başqa spirt, asetaldehid və az miqdarda peroksidlər olur. Dietil efirinin tərkibində peroksidin olmasını belə yoxlayırlar: Şüşə qaba bir neçə millilitr efir töküb onun üzərinə həmin miqdarda 2%-li kalium yodid məhlulu əlavə edib, möhkəm çalxalamalı. Sonra üzərinə duru xlorid turşusu tökməli. Əgər məhlulda peroksid varsa, onda efir qatı qonur rəngə boyanır, onun da üzərinə nişasta tökdükdə efir qatı göy rəngə çevrilir.

Tərkibində peroksid olan efiri distillə etdikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır. Belə ki, belə efiri sona qədər distillə etdikdə, partlayış baş verə bilər. Ona görə belə efiri distillə etməzdən əvvəl onu çoxlu miqdarda təzə hazırlanmış 5%-li dəmir kuporosu məhlulu ilə qarışdırıb, çalxalamalı və üzərinə az miqdarda sulfat turşusu əlavə etməli. 1 litr efir üçün təxminən 100-120 ml məhlul götürmək lazımdır.

Tərkibində peroksid olmayan efiri mütləq efirə çevirmək üçün onu kalsium xlorid məhlulu ilə çalxalamaq lazımdır. Efiri su ilə yuduqdan sonra onu içərisində susuz kalsium xlorid olan tünd rəngli qaba töküb ağzını bağlamaq lazımdır. 1-2 gündən sonra efiri filtr kağızından süzməli və onu içərisində nazik kəsilmiş natrium metalı olan quru şüşə qaba keçirməli. Üzərində natrium saxlanılmış efir quruduqdan sonra onu distillə

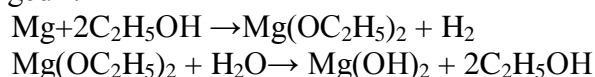
edirlər. Bu qayda ilə alınmış mütləq efir tünd rəngli qablarda saxlanılır. Tünd rəngli qabın içərisinə az miqdarda natrium əlavə etmək lazımdır.

Efir tez alışan maddədir. Onun buxarları havadan ağırdır və o, hava ilə partlayıcı qarışıq əmələ gətirir. Ona görə də efir ilə işlədikdə baş verə biləcək bədbəxt hadisələrin qarşısını almaq üçün ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Etil spirti. Qaynama temperaturu $78,33^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20}=0,789$; $n_D^{20}=1,3616$. Etil spirti azeotrop qarışıq halında rektifikat kimi geniş tətbiq olunur. Onun tərkibində 95,6% etanol və 4,4% su olur. Belə qarışığın qaynama temperaturu $78,17^{\circ}\text{C}$.

Mütləq spirt, yəni 99,5%-li spirt almaq üçün rektifikatı benzol ilə destillə edirlər. Əvvəlcə $64,85^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan azeotrop qarışıq qovulur. Onun tərkibində 18,5% spirt, 74,1% benzol və 7,4% su olur. Rektifikatı susuzlaşdırmaq üçün onu kalsium oksid ilə qaynatmaq kifayətdir. Sonra spirti distillə edirlər, bu vaxt 99,5%-li etil spirti alınır. Distilləni su hamamında aparırlar.

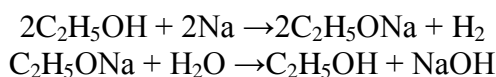
Spirti maqneziumla da qaynatmaqla susuzlaşdırmaq olar. Reaksiya aşağıdakı kimi gedir.



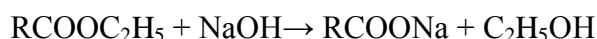
İşin gedişi:

Əks-soyuducu və CaCl_2 borusu ilə təchiz edilmiş yumrudibli kolbaya 5 qram maqnezium qırıntısı, 75-100 ml 95,6%-li etil spirti töküüb, üzərinə 0,5 litr yod əlavə etməli. Qarışığı ekzotermiki reaksiya başlayana qədər qızdırmaq lazımdır. Kolbada qaynama dayanandan sonra yenidən onu qızdırırlar. Bu proses o vaxta qədər davam etdirilir ki, kolbadakı maqnezium qırıntısı tam həll olsun. Sonra qarışığın üzərinə yenidən 900 ml spirt əlavə edib, yenə də 30 dəqiqə qaynatmaq lazımdır. Sonra onu ehtiyatla quru cihazda nəm daxil olmamaqla qovurlar. Nəticədə 99,6%-li spirt alınır. Belə spirt çox hiqroskopikdir.

Spirti susuzlaşdırmaq üçün həmçinin, onu natrium metalı və etil efiri iştirakı ilə həyata keçirmək olar. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir.



Tarazlığı sağa yönəltmək üçün mürəkkəb efirdən istifadə olunur. NaOH mürəkkəb efirlə qarşılıqlı təsirdə olur:



Proses aşağıdakı kimi aparılır: Əks-soyuducu və CaCl_2 borusu ilə təchiz edilmiş yumrudibli kolbaya 1 litr 95,6%-li spirt və 7q (1-3 ədəd)

səthi oksid təbəqəsindən təmizlənmiş natrium metalı tökülür. Natrium həll olduqdan sonra qarışıqın üzərinə 27,5 qram dietilfətalət əlavə edilir və qaynadılır. Təxminən 2 saat qaynatıldıqdan sonra spirt su hamamında distillə edilir. İlk damcılar atırlar. Sonrakı distillə məhsulunu quru qəbulediciyə yığırlar. Beləliklə, bu üsulla alınmış spirtin tərkibində 0,5%-dən çox su olmur. Onun qaynama temperaturu 78,3°C-dir.

Etil spirti çox tez alışan maddədir. Onun buxarları hava ilə qarışaraq alovlanır. Ona görə də, onunla işlədikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Metil spirti. Qaynama temperaturu 64,7°C; $n_D^{20} = 1,3286$. Metil spirtinin tərkibində təxminən 0,1-1%-ə qədər aseton və su olur. Metil spirtini təmizləmək üçün onu defleqmatörə təchiz edilmiş qurğuda distillə edirlər. Bu vaxt yalnız 64°C-də qaynayan fraksiyanı yığırlar. Spirtə olan suyu çıxarmaq üçün onu maqnezium ilə qaynadırlar.

Metil spirti çox zəhərli və tez alovlanandır. Metil spirti ilə işlədikdə o, nəfəs borusuna daxil olur və zəhərlənmə baş verə bilər. Həmçinin, 10-15 ml metil spirtini içdikdə insan kor ola bilər. Çox vaxt bu ölümlə də nəticələnir. Ona görə də, metil spirti ilə işlədikdə təhlükəsizlik qaydalarına ciddi riayət etmək lazımdır.

Benzol. Qaynama temperaturu 80,1°C, ərimə temperaturu 5,5°C; $n_D^{20} = 1,5010$. Benzol 20°C-də 0,06% su həll edir. Benzolun tərkibində 0,15%-ə qədər tiofen ola bilər. Benzolu tiofendən təmizləmək üçün qatı sulfat turşusundan istifadə olunur.

Benzol su ilə azeotrop qarışıq əmələ gətirir və bu qarışıq 69,25°C-də qaynayır, onun tərkibində 91,17% benzol olur. Ona görə də, benzolu susuzlaşdırırlar. Benzolu distillə etdikdə təxminən 10% distillat yığıldıqdan sonra qəbulediciyə benzol yığılmağa başlayır. Bu cür distillə edilmiş benzol susuz benzol adlanır. Benzolu susuzlaşdırmaq üçün natriumdan da istifadə edilir.

Benzol güclü zəhərliyədir. Benzolla insan nəfəs aldıqda zəhərlənə bilər, bu, hətta ölümlə də nəticələnir. Benzolun hava ilə qarışığı yanğın törədə bilər.

Xloroform. Qaynama temperaturu 61,2°C; $d_4^{20} = 1,4985$, $n_D^{20} = 1,4455$. Xloroformun su ilə azeotrop qarışığı 55,5°C temperaturda qaynayır. Satışda olan xloroformun tərkibində az miqdarda etil spirti və fosgen olur. Bu maddələr əsasən xloroformun fotokimyəvi parçalanması nəticəsində əmələ gəlir.

Xloroformu təmizləmək üçün onu qatı sulfat turşusu ilə çalxalayıb, su ilə yuyur və sonra kalsium xloridlə qurudurlar.

Xloroformun buxarları narkotik təsirə malikdir. Xloroformun natrium ilə qarşılıqlı təsiri partlayış verir.

Karbon (IV) xlorid. Qaynama temperaturu $76,8^{\circ}\text{C}$. Karbon IV-xloridin su ilə azeotrop qarışığı 66°C temperaturda qaynayır. Karbon (IV) xloridi təmizləmək üçün onu distillə etmək kifayətdir.

Karbon (IV) xlorid toksiki maddədir. O, baş ağrısı, qıcolma və huşun itirilməsi kimi xəstəliklər əmələ gətirir.

Üzvi birləşmələrdə karbonun təyini. Karbohidrogenləri qapalı qabda közərtməklə kömürün alınması karbonun olmasını sübut edir. Bu kömürləşmə üsulu adlanır.

1. Sınaq şüşəsinin içərisinə bir az tədqiq ediləcək maddə töküb onu ehtiyatla alovda qızdırmalı. Bir müddətdən sonra sınaq şüşəsinin dibində kömür alındığını görmək olar. Təcrübəni çini kasada da aparmaq olar. Bu məqsədlə çini kasaya 0,1 qram şəkər və ya un töküb, zəif alovda qızdırılmalı. Bir müddət keçdikdən sonra çini kasadakı maddə qaralaraq kömürləşir. Bu da nümunədə karbonun olmasını sübut edir.

2. Həvəngdə bir qədər şəkəri yaxşı əzib, üzərinə az miqdarda su töküb qarışdırmalı. Sonra qarışığı ölçülü qaba boşaldıb, şüşə çubuqla qarışdırıb üzərinə bir az qatı sulfat turşusu məhlulu əlavə etməli. Kömürləşmə başlayanda şüşə çubuğu yuxarı qaldırmalı. Bu vaxt qarışıq şişir və qara rəngli kütlə əmələ gəlir.

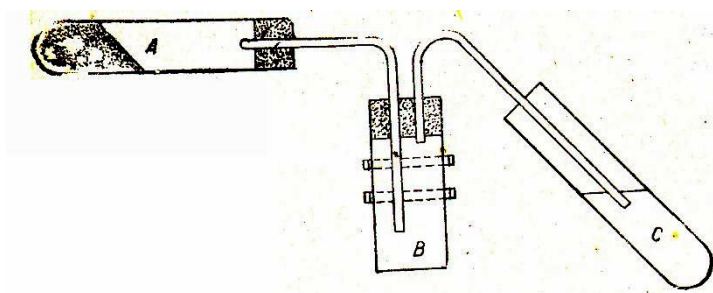
3. Çini kasaya bir az benzol töküb, onu sorucu şkafın altında ehtiyatla yandırın. Benzol hisli alovla yanır və his ətrafa dağılır.

Laboratoriya işi № 8

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN VƏSFİ ANALİZİ

Təcrübə 1. Karbon və hidrogenin təyini

Lazım olan reaktivlər və qablar: quru sınaq şüşəsi, silindr, çini həvəng, şüşə boru, rezin tıxac, rezin boru, qliserin, şəkər, naftalin, quru CuO , Ca(OH)_2 və ya Ba(OH)_2 -nin doymuş məhlulu, susuz CuSO_4



Şəkil 6. Karbon və hidrogeni təyin etmək üçün qurğu

Karbon və hidrogenin daha dəqiq təyini üzvi maddələrin yanması nəticəsində karbon (IV) oksidin və suyun alınması ilə müəyyən olunur. Oksidləşdirici olaraq mis (II) oksiddən istifadə olunur. Bu vaxt karbon karbon (IV) oksidə, hidrogen isə suya çevrilir. Mis (II) oksiddən mis reduksiya olunur. Karbon (IV) oksid əhəng suyu ilə, su isə susuz mis (II) sulfatla müəyyən edilir.

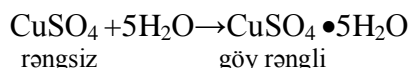
İşin gedişi:

Təcrübə göstərilən qurğuda aparılır.

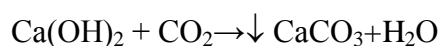
Laboratoriyada olan mis (II) sulfatdan bir az sınaq şüşəsinə tökülür, rəngsizləşənə qədər qızdırılır, ağzı rezin tıxacla möhkəm bağlanır və təcrübə üçün saxlanılır.

Tədqiq olunan üzvi birləşmədən 0,2-0,3 q „A“ sınaq şüşəsinə töküb üzərinə 1-2 q quru mis (II) oksid əlavə edilərək qarışdırılır. Sınaq şüşəsinin ağzı qazaparan boru keçirilmiş tıxacla bağlanıb sıxıcı ilə ştativə üfqi vəziyyətdə bərkidilir. „B“ sınaq şüşəsinə mis (II) sulfat töküb ağzına ikideşikli tıxac keçirilir. Tıxacın bir deşiyindən „A“ sınaq şüşəsinin qazaparan borusu „B“ sınaq şüşəsinin dibinə qədər keçirilir, ikinci deşikdən çıxan borunun ucu içərisində Ca(OH)_2 və ya Ba(OH)_2 doymuş məhlulu olan „C“ sınaq şüşəsinin içərisinə daxil edilir. „A“ sınaq şüşəsi əvvəlcə yavaş-yavaş və get-gedə şiddətlə qızdırılır. Bunun nəticəsində

üzvi birləşmədəki karbon oksidləşib CO₂-ə və hidrogen isə H₂O-ya çevrilir. Suyun əmələ gəlməsi „A“ sınaq şüşəsinin yuxarı hissəsində və qazaparan borunun divarlarında müşahidə edilir. Bundan başqa, əmələ gələn suyun buxarı „A“ sınaq şüşəsinin qazaparan borusu ilə „B“ sınaq şüşəsinə keçib orada susuz mis (II) sulfatla birləşir. Bunu duzun rənginin göyərməsi təsdiq edir:



Əmələ gələn karbon qazı „B“ sınaq şüşəsindən „C“ sınaq şüşəsinə keçib oradakı hidroksid ilə birləşir və suda həll olmayan karbonata çevrilir ki, bu da məhlulu bulandırır, sonra ağ çöküntüyə çevrilir:



Təcrübə 2. Azotun təyini

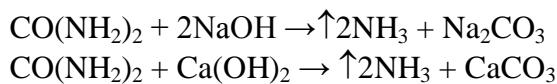
Lazım olan reaktivlər və qablar: noxud, lobyə, dinirobenzol, anilin, asetamid, kazein, yumurta ağı, tük, dırnaq və ya tərkibində azot olan hər hansı üzvi birləşmə, sidik cövhəri, Na, iki, üçvalentli dəmir duzları, quru NaOH və ya natronlu əhəng, 5-10%-li HCl, odadavamlı sınaq şüşəsi, bıçaq, pinset, süzgəc kağızı, stəkan və çini kasa.

İşin icrası:

a) Bəzi azotlu üzvi birləşmələr yandıqda cığ iyi gəlir. Yuxarıda göstərilən maddələrdən bir az butaya və yaxud dəmir ştativin ayağına töküb cığ iyi əmələ gələndə qədər qızdırmalı və iyin əmələ gəlməsini qeyd etməli.

b) Göstərilən maddələrdən az miqdar, iki dəfə çox götürülmüş natron əhəngi (bir hissə NaOH və iki hissə Ca(OH)₂ qarışığı natronlu əhəng adlanır) ilə kağız üzərində və ya həvəngdə qarışdırılır. Qarışığı sınaq şüşəsinə töküb qızdırdıqda ammoniyak əmələ gəlir ki, bu da iyi ilə və göy lakmus kağızının qızarması ilə bilinir.

Natronlu əhənglə sidik cövhərini qarışdırıb qızdırdıqda aşağıdakı tənlik üzrə ammoniyak əmələ gəlir:



Təcrübə 3. Kükürdün təyini

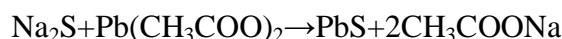
Lazım olan reaktivlər və qablar: təmiz və quru sınaq şüşəsi 4-6 ədəd, süzgəc kağızı, qıf, yumurta ağı, yun, tioidik cövhəri, sulfanil turşusu, 40%-li NaOH məhlulu, 80%-li asetat turşusu, qurğuşun-asetat, kadmium-xlorid, kadmium-nitrat, natrium-nitroprussid.

İşin gedişi:

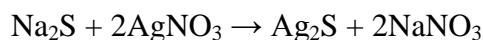
Yumurta ağından bir az sınaq şüşəsinə töküb üzərinə NaOH məhlulu əlavə edərək ehtiyatla 2-3 dəqiqə qaynadılır. Nəticədə zülal parçalanır, natrium-sulfid və başqa məhsullar əmələ gəlir. Qarışıq süzülür. Filtratda Na₂S olması aşağıdakı reaktivlərlə yoxlanılır:

A. Filtratdan bir az təmiz sınaq şüşəsinə töküb üzərinə bir neçə damcı qurğuşun asetat və ya nitrat məhlulu əlavə edilir. Filtratda natrium sulfid varsa, qara rəngli çöküntü əmələ gələcəkdir:

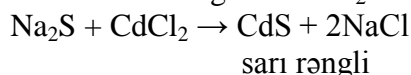
Kükürd atomlarının natriumla qarşılıqlı təsirindən Na₂S əmələ gəlir və bunu da Pb⁺² ionlarının məhlulda qara rəngli PbS əmələ gətirməsi ilə təyin etmək olar:



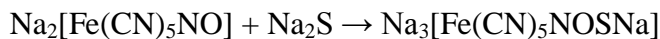
B. Filtratın qalan hissəsindən bir az təmiz sınaq şüşəsinə töküb, üzərinə gümüş-nitrat məhlulu əlavə edildikdə qara çöküntünün əmələ gəlməsi filtratda natrium-sulfidin olmasını göstərir:



C. Qalan filtrardan bir az təmiz sınaq şüşəsinə töküb, üzərinə bir neçə damcı kadmium-xlorid və ya nitrat məhlulu əlavə edildikdə, sarı rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi Na₂S varlığını göstərir:



D. Sulfid ionu üçün ən həssas reaktiv natrium-nitroprussiddir. Natrium-nitroprussidin 0,5%-li məhlulundan 2 ml götürüb üzərinə bir neçə damcı filtrat əlavə edildikdə məhlulun qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanması natrium-sulfidin olmasını göstərir.



kompleks birləşmə

Təcrübə 4. Stepanov üsuli ilə halogenlərin təyini

Lazım olan reaktivlər, qablar və vəsaitlər: mis məftil 20-30 sm uzunluğunda, tərkibində halogen olan üzvi maddələr – etilxlorid, etilbromid və başqaları, metallik natrium, qatı nitrat turşusu, 1%-li gümüş-nit-

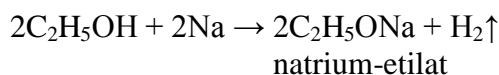
rat məhlulu, xloroform, 1N sulfat turşusu, 1%-li natrium-nitrat məhlulu, xlorlusu.

A.V.Stepanov 1905-ci ildə üzvi birləşmələrin tərkibində halogenlərin olmasını təyin etmək üçün ümumi üsul təklif etmişdir.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 2-3 ml. etil spirti töküb, üstünə tədqiq ediləcək maddədən bir damcı və ya bir neçə kristal əlavə edilir. Sonra həmin qarışıqın üzərinə az miqdarda təzə kəsilmiş natrium atılır və sınaq şüşəsi qazaparan borusu olan tıxacla bağlanır. Bu vaxt şiddətli reaksiya gedir, nəticədə hidrogen ayrılır.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiya qurtardıqdan sonra üzərinə 3 ml distillə suyu töküb, qarışıqı iki yerə bölməli.

Halogenlərin təyini üçün həmin məhluldan 1-2 ml sınaq şüşəsinə töküb üzərinə 10%-li nitrat turşusu məhlulu tökməli. Turş mühit alınana qədər nitrat turşusu tökmək lazımdır. Sonra bu qarışıqın üzərinə 1-2 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə etmək lazımdır.

Əgər analiz olunan maddənin içərisində halogen varsa, onda ağ və yaxud sarı rəngli çöküntü əmələ gəlir. Əgər halogen az olarsa, məhlul yalnız bulanır.

Məhlulun tərkibində hansı halogenin olmasını təyin etmək üçün məhluldan bir qədər ayıraraq üzərinə bir az sulfat turşusu və xloroform tökmək lazımdır. Sonra qarışıq olan qabı yaxşı çalxalamalı. Yodun təsirindən xloroform təbəqəsi bənövşəyi rəng alır.

Bromu təyin etmək üçün yuxarıda yazılan qaydada alınmış xloroform təbəqəsi ayırıcı qıf vasitəsilə ayrılır. Sonra məhlula xlorlu su və bir qədər xloroform əlavə etmək lazımdır. Xloroform təbəqəsi bromun təsirindən qonur rəng alır. Bu da bromun varlığını sübut edir.

Təcrübədə müşahidə olunanları dəftərdə qeyd etməli.

Metalların təyini

Üzvi maddənin tərkibində olan metalı təyin etmək üçün həmin maddəni çini butada közərtmək lazımdır. Bu vaxt tədqiq edilən maddənin tərkibində olan qeyri-metal atomları uçucu maddələr, metal atomları isə oksidlər və ya karbonatlar əmələ gətirir. Passiv metallar isə – qızıl, gümüş, platin sərbəst halda alınır. Butada alınan qalığı xlorid turşusunda həll etmək lazımdır. Əgər kütlə həll olursa onu nitrat turşusu və ya çar arağında həll etmək lazımdır. Məhluldakı karbonatları isə kimyəvi üsullarla təyin etmək lazımdır.

ALİFATİK ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

§1. ÜZVİ KİMYANIN PREDMETİ

Üzvi kimya tərkibində karbon olan birləşmələrin quruluşunu, alınmasını və xassələrini, onların bir-birinə çevrilməsini, həmçinin tətbiq sahələrini 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 prinsipə 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 orqanizmində əmələ gəlir.

1845-ci ildə alman alimi A.V.Kolbe süni yolla sirkə turşusunu aldı. 1854-cü ildə fransız alimi M.Bertlo yağabənzər 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.

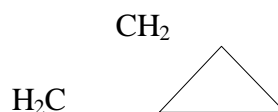
Sinifdaxili izomerlər bir-birindən, əsasən fiziki xassələri (ərimə, qaynama temperaturu və s.) və quruluşları ilə fərqlənir. Məsələn,

Butan C_4H_{10} ($t_{qay} = -0,5^\circ C$) İzobutan C_4H_{10} ($t_{qay} = -11,7$)

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

Propilen C_3H_6 $CH_2 = CH - CH_3$

Tsiklopropan C_3H_6



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

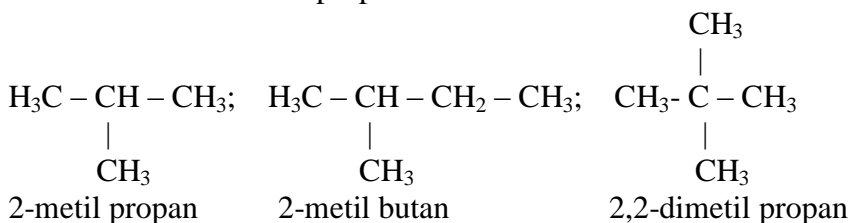
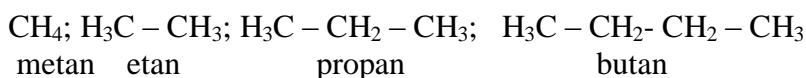
4. Maddələrin molekullarındakı atom və atom qrupları bir-birinə qarşılıqlı təsir edir.

Üzvi birləşmələrin təsnifatı

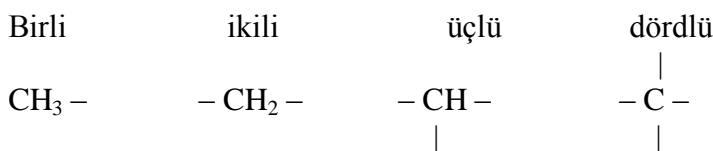
Üzvi birləşmələrin təsnifatı molekulun quruluşunun iki aspektdən analizinə əsaslanır.

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

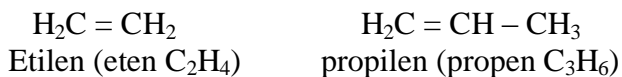
Doymuş karbohidrogenlərdə (alkanlarda C_nH_{2n+2}) bütün karbon atomları sp^3 hibridləşmə halındadır, valent bucağı $109^{\circ}28'$ – dir.



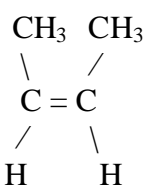
Üzvi birləşmələrin molekullarında bir karbon atomuna digər bir karbon atomu birləşirsə birli, ikisi birləşirsə ikili, üçü birləşirsə üçlü, dördü birləşirsə dördlü karbon atomu adlanır.



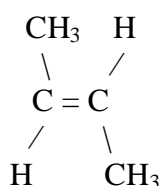
Alkenlərdə (C_nH_{2n}) iki karbon atomu sp^2 ; qalanları isə sp^3 hibridləşmə vəziyyətindədir. sp^2 hibridləşmə halında olan karbon atomlarının digər element atomları ilə əmələ gətirdiyi rabitələr arasındakı bucaq 120° –dir.



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



Sis-buten-2 (C₄H₈)



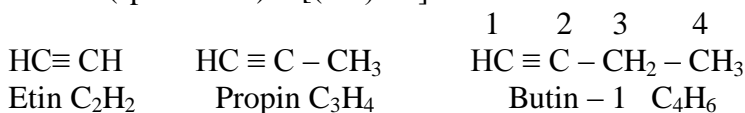
Trans buten- 2

Radikallar ikiye qat rabitənin 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.

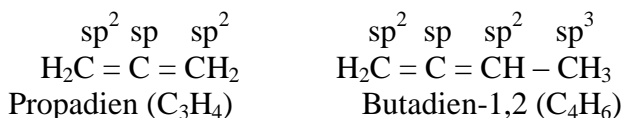
Alkinlərdə də iki karbon atomu sp, qalanları isə sp³ hibridləşmə halındadır.

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

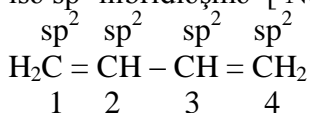


Alkinlər sis-trans izomerlik əmələ gətirmirlər.

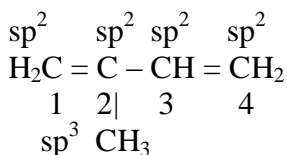
Alkadienlər (C_nH_{2n-2}) üç qrupa bölünür. Kumulə olunmuş alkadienlərdə karbon atomlarının ikisi sp², biri sp, qalanları isə sp³ hibridləşmə halındadır. [N(C^{sp³}) = (n-3)]



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



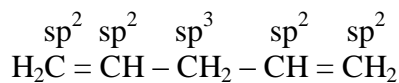
Butadien – 1,3 (C₄H₆) və ya divinil



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

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

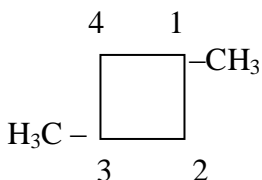
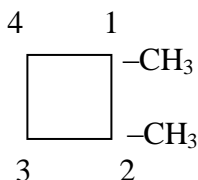
İzolə olunmuş alkadienlərdə də dörd karbon atomu sp² hibridləşmə halındadır [N(C^{sp²}) = (n-4)].



Pentadien-1,4

İzolə olunmuş alkadienlərdə sis-trans izomerlik var. Alkadienlər alkinlərlə siniflərarsı izomerlik əmələ gətirir, çünki eyni ümumi formula ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) 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, radikalın 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 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) 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 ($n \geq 6$)

I FƏSİL

ALİFATİK KARBOHİDROGENLƏR

§2. ALKANLAR (PARAFİNLƏR)

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



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 mm intervalında dəyişir.

Karbon atomunun elektromənfililiyi (2,5), hidrogenin elektromənfiliyindən (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.

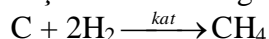
Ümumi formulu C_nH_{2n+2}

Alınma üsulları.

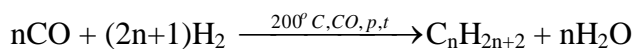
a) Sənayedə:

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.



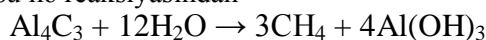
Digər alkanları əsasən, neftdən alınan fraksiyalardan və onların emalı məhsullarından ayırırlar.

b) Laboratoriyada:

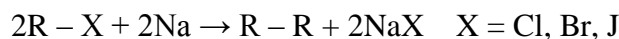
1. Metanı natrium-asetatın NaOH ilə qızdırılmasından alırlar.



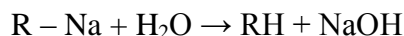
2. Al_4C_3 - ün su ilə reaksiyasından



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

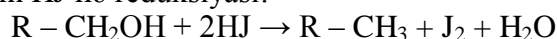


4. Metal-üzvi üzvi birləşmələrin su ilə parçalanması ilə alkanları almaq olar. Məsələn,

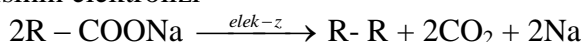


R – alkil radikalıdır.

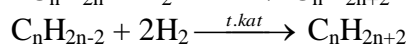
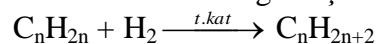
5. Spirtlərin HJ ilə reduksiyası:



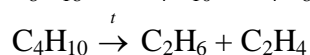
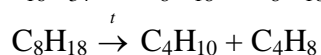
6. Doymuş birəsaslı karbon turşularının qələvi metal duzlarının ərintisinin elektrolizi



7. Alkenlərin və alkadienlərin hidrogenləşməsindən:



8. Alkanların termiki və katalitik parçalanmasından alınır.



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.

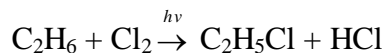
Alkanların quruluş izomerləri bir-birindən fiziki xassələri ilə fərqlənir.

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 olunur. Propan və butan adi temperaturda təzyiqləltində mayeləşir.

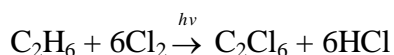
Kimyəvi xassələri. Alkanlar üçün əvəz etmə, oksidləşmə, yanma, izomerləşmə və parçalanma reaksiyaları xarakterikdir.

1. Əvəzlənmə reaksiyaları:

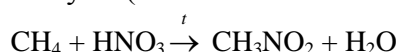
a) Xlorlaşma:



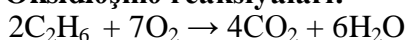
Hidrogen atomları xlorla tam əvəz olunduqda sonuncu mərhələdə isə heksaxloreten alınır.



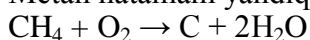
b) Nitrolaşma reaksiyası (M.İ.Konovalov reaksiyası):



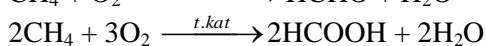
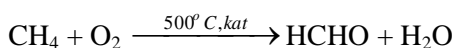
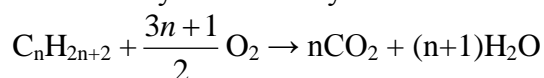
2. Oksidlənmə reaksiyaları:



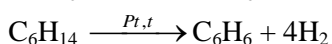
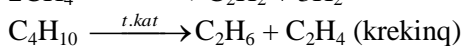
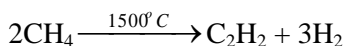
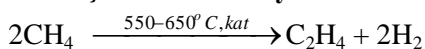
Metan natamam yandıqda dudu alınır:



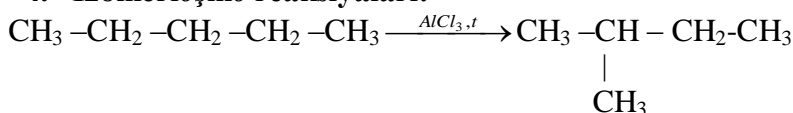
Alkanların yanma reaksiyasının ümumi tənliyi:



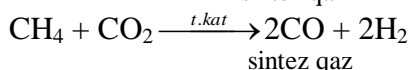
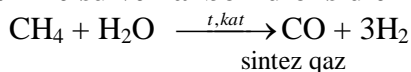
3. Parçalanma reaksiyaları:



4. İzomerləşmə reaksiyaları:



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



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, CH_3J təbabətdə, CCl_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 yangın söndürülməsində istifadə edilir.

Laboratoriya işi № 9

ALKANLARIN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİ

Təcrübə 1. Metanın alınması və xassələri

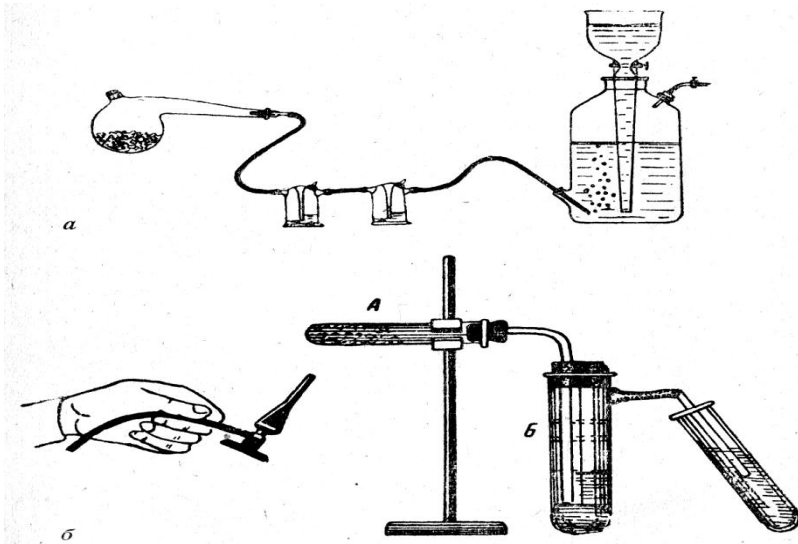


Lazım olan reaktivlər, qablar və vəsaitlər: qurudulmuş CH_3COONa , natron əhəngi və ya NaOH , iri sınaq şüşəsi, yuyucu şüşə qab, qazometr və ya bir neçə silindr, şüşə vanna, eksikator, çini həvəng, rezin və şüşə borular, mantar və ya rezin tıxac.

İşin icrası:

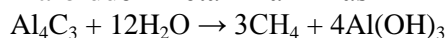
Quru natrium-asetat olmadıqda laboratoriyada olan duzu çini və ya alüminium kasacağına töküb daima qarışdırmaqla yavaş-yavaş qızdırmalı. Bu zaman duz tərkibindəki kristallaşma suyunda həll olub mayələşir və sonra su buxarlanır. Bunun nəticəsində duz bərkiiyir və 300°C -dən yuxarı temperaturda yenidən əriyir. Bütün kütlə əriyib bərkidikdən sonra qızdırılma dayandırılır, kasa isti ikən soyumaq üçün eksikatora qoyulur. Soyuduqdan sonra duz həvəngdə narın əzilib bankaya yığılır və ağzı möhkəm bağlanıb saxlanılır.

A. Çəki ilə bir hissə quru natrium asetatla, çəki ilə iki hissə quru natron əhəngi və ya NaOH qarışdırılıb təmiz və quru sınaq şüşəsinə və ya retorta yığılır; retortun ağzı qazaparan boru keçirilmiş tıxacla bağlanıb qızdırılır. Çıxan metan qazı silindr və ya bankaya toplanır, rəngi, iyi, yandırılaraq alovunun rəngi qeyd edilir (şəkil 7).



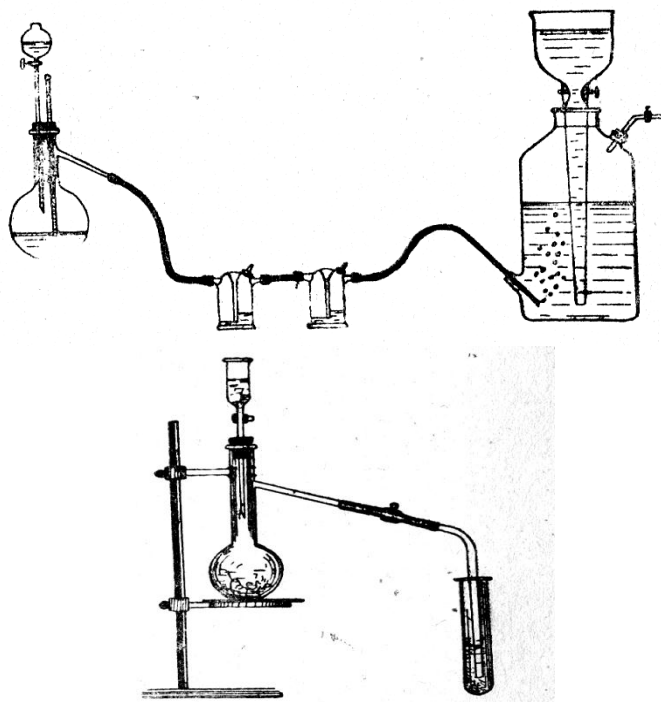
Şəkil 7. a, b. Metanın alınması üçün qurğu

B. Alüminium-karbiddən metanın alınması



Kolbaya alüminium-karbid töküb ağzını damcı qıfı və qazaparan boru keçirilmiş tıxacla bağlayırlar; Vyürs kolbası götürdükdə qazaparan boru keçirmək lazım deyildir (şəkil 8).

Damcı qıfına su töküb karbid üzərinə bir az su əlavə edilir və reaksiya başlanana qədər kolba qızdırılır. Reaksiya çox şiddətlə gedirsə, karbid üzərinə qıfıdan soyuq su tökülür. Çıxan metan qablara toplanır. Laboratoriyada qaz kəməri varsa, qaz kəməmindən qazometri metanla doldurub təcrübələr üçün istifadə etmək olar. Qaz kəməmindən gələn qaz əvvəlcə qatı H_2SO_4 və sonra isə NaOH məhlulundan keçirilib qazometrə toplanır.



Şəkil 8. Alüminium karbiddən metanın alınması

Təcrübə 2. Oktanın sintezi və xassələri



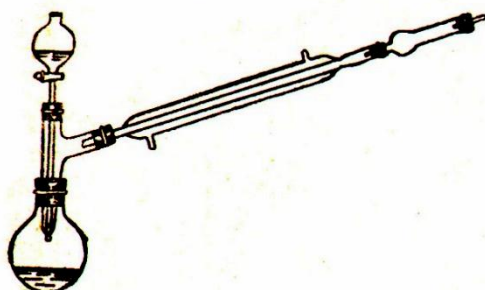
Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: yaxşı qurudulmuş butil-bromid – 27 q, metal-natrium – 6,5 q, susuz efir – 50 ml, etil və ya metil spirti – 6-8 ml, qatı sulfat turşusu – 10 ml, natrium-hidrokarbonat məhlulu – 20 ml, susuz kalsium-xlorid – 4-5q, yumrudibli kolba – 150-

200 ml-lik, əks-soyuducu, ikiboğazlı paylayıcı, damcı qıfı, su hamamı, yağ və ya qum hamamı, ayırıcı qıf, termometr – 150°C-li.

Bütün qablar quru olmalıdır.

İşin gedişi:

Kolbaya 20 ml susuz efir tökülüb, içərisinə yaxşı təmizlənmiş və doğranmış natrium atılır. Natriumu susuz efirin altında təmizləmək və doğramaq lazımdır. Kolbanın ağzına ikiboğazlı paylayıcı keçirib, şaquli boğaza damcı qıfı və yan boğaza isə əkssoyuducu taxılır. Butil-bromidin 30 ml susuz efirdə məhlulu damcı qıfından yavaş-yavaş kolbadakı qarışıq üzərinə axıdılır.



Şəkil 9. Oktanın sintezi üçün qurğu

Bu müddətdə arabir kolbanı silkələməli və çox qızdıqda soyuq suyun içərisinə salınıb soyudulur. Butil-bromidin məhlulu əlavə olunub qurtardıqdan sonra reaksiyanın sona çatması üçün kolba bir saat müddətində su hamamında qızdırılır. Qarışıq bir az soyuduqdan sonra əks-soyuducu Libix soyuducusu ilə əvəz edilib, su hamamında efir distillə edilir. Efirin hamısı distillə olunub qurtardıqdan sonra su hamamı yağ və ya qum hamamı ilə əvəz olunur və sonra oktan distillə edilir. Bunun üçün hamamın temperaturu 170°C-yə qədər qaldırılmalıdır.

Distillə edilmiş oktanda bromidin olmasını gümüş-nitratla yoxlayırlar və bromidin olduğu müəyyən edildikdə, məhsul bir neçə parça təmizlənmiş natriumla birlikdə əkssoyuducu ilə birləşdirilmiş kolbada su hamamında qızdırılır. Oktanı natriumdan ayıraraq, ayırıcı qıfda iki dəfə 10 ml qatı sulfat turşusu, su, natrium-hidrokarbonat məhlulu və yenidən su ilə yuyub ayırırlar və susuz kalsium-xloridlə qurudub distillə edirlər.

Təmiz oktan 125,5°C-də qaynayır. Distillə kolbasındakı natrium qalıqlarını etil spirtində tamamilə həll etdikdən sonra su yoluna boşaltmalı.

Alkanlara aid çalışmalar

1. Alkanların homoloji sırası başqa karbohidrogenlərin homoloji sırasından necə fərqlənir?
2. Birli, ikili, üçlü, dördlü karbon atomu hansı karbon atomlarına deyilir?
3. Üzvi birləşmələri adlandırmaq üçün hansı adlandırma üsulları mövcuddur?
4. Alkanların təsadüfi adlanma üsulu necə əmələ gəlmişdir?
5. Alkanlar səmərəli üsulla necə adlandırılır və bu üsulun çatışmayan cəhəti nədədir?
6. Cenevrə advermə üsulunun mahiyyəti necədir və bu üsulun başqa advermə üsullarından üstünlüyü nədədir?
7. Alkanların əsas kimyəvi çevrilmələri hansılardır?
8. Üzvi maddələrin təbii mənbələri hansılardır?
9. Nə üçün neft üzvi maddələrin ən zəngin təbii mənbəyi hesab olunur?
10. Üzvi maddələrin təsnifatı necə aparılır?
11. Homoloji sıra nədir?

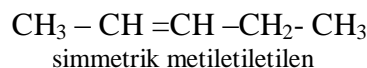
§3. ALKENLƏR (OLEFİNLƏR)

Etilen sırası karbohidrogenlərində karbon atomları arasında bir ikiqat rabitə var.

Ümumi formulu C_nH_{2n} , $n \geq 2$

Alkenlərin adlandırılmasında iki üsuldən istifadə olunur:

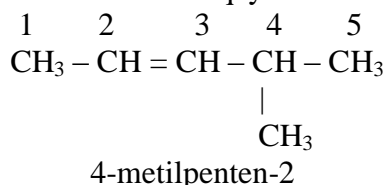
1. Səmərəli (rasional) üsulla alkenləri adlandırmaq üçün alkanlarda "an" sonluğu ilə "şəkilçisi" ilə əvəz olunur. Məsələn, etilen, propilen və s. Homoloji sıranın dördüncü nümayəndəsi C_5H_{10} amilen adlanır. Bəzən homoloqlara etilenin törəməsi kimi baxılır. Etilen molekulundakı hidrogen atomlarını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



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 alken molekulunda ikiqat rabitə saxlayan ən uzun karbon zənciri seçilir, karbon atomları ikiqat rabitəyə 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,



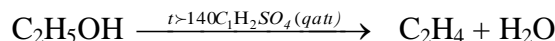
4-metilpenten-2

Etilen molekulundan bir hidrogen atomu çıxarıldıqda alınan radikal ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) vinil adlanır.

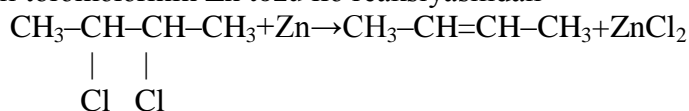
Alkenlərin alınma üsulları:

a) Laboratoriyada:

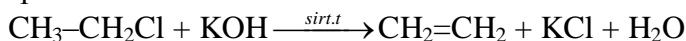
1. Etil spirtinin 140°C -dən yuxarı temperaturda dehidratlaşmasından



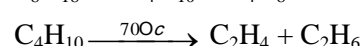
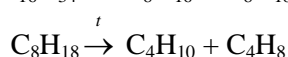
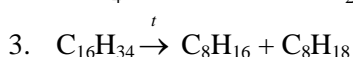
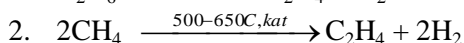
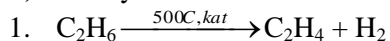
2. Alkanların halogen atomları qonşu karbon atomlarında olan dihalogenli törəmələrinin Zn tozu ilə reaksiyasından



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 $\text{C}_2\text{H}_4 \div \text{C}_4\text{H}_8$ qaz, $\text{C}_5\text{H}_{10} \div \text{C}_{18}\text{H}_{36}$ maye, qalanları isə bərkdir.

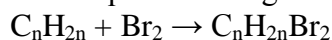
Kimyəvi xassələri. Alkenlər üçün birləşmə, oksidləşmə və polimerləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

I. Alkenlərin birləşmə reaksiyaları:

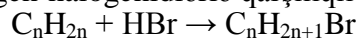
1. Hidrogenləşmə reaksiyası:



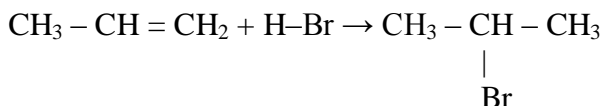
2. Etilen və onun homoloqlarının halogenlərlə qarşılıqlı təsiri:



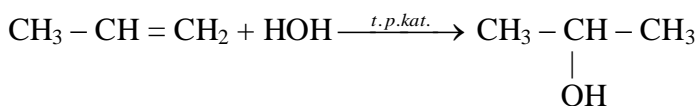
3. Alkenlərin hidrogen-halogenidlərlə qarşılıqlı təsiri:



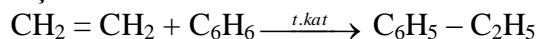
Hidrogen-halogenidlərin və HX tipli polyar molekulların qeyri-simmetrik quruluşlu alkenlərə (ikiqat rabitədəki karbon atomlarında müxtəlif sayda hidrogen atomları olan) birləşməsi V.V.Markovnikov qaydası üzrə baş verir: hidrogen atomu ikiqat rabitə ilə birləşmiş daha çox hidrogeni, halogen atomu isə 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.

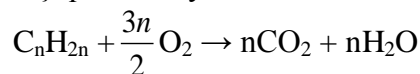


5. Alkenlər katalizatorların iştirakı ilə qızdırıldıqda aromatik karbohidrogenlərlə birləşir.

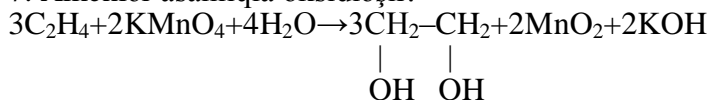


II. Alkenlərin oksidləşmə reaksiyaları:

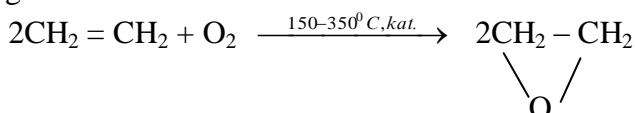
6. Alkenlər havada işıqlı alovla yanır.



7. Alkenlər asanlıqla oksidləşir.

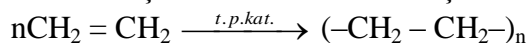


8. Alkenlər gümüş katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşərək epoksid əmələ gətirir.



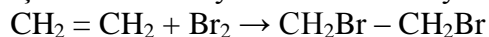
III. Alkenlərin polimerləşmə reaksiyaları:

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



"n" polimerləşmə dərəcəsidir.

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

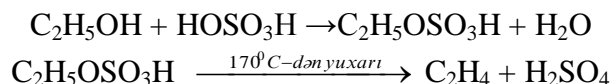


Etilen və onun homoloqlarının tətbiqi. Etilen və onun homoloqlarından plastik kütlələrin, partlayıcı maddələrin, antifrizlərin, həlledicilərin, aldehid və ketonların alınmasında, istixanalarda meyvələrin yetişdirilməsinin sürətləndirilməsində istifadə olunur.

Laboratoriya işi № 10

ETİLENİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİ

Laboratoriyada etileni bir neçə üsulla almaq olur. Etil spirti ilə qatı sulfat turşusunun qarşılıqlı təsirindən etilenin alınması:

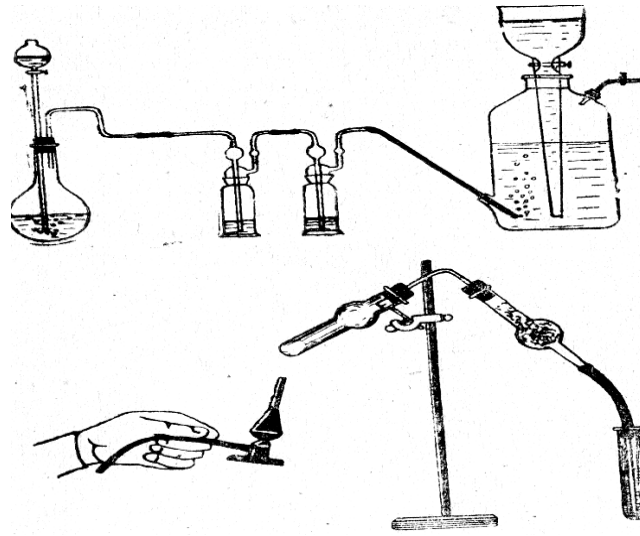


Lazım olan reaktivlər, qablar və vəsaitlər: 94-95%-li etil spirti, qatı H_2SO_4 , narın əzilmiş qum və ya susuz alüminium-sulfat, NaOH-ın 10%-li məhlulu, Vyürs kolbası və ya yumrudib kolba, damcı qıfı, menzurka, yuyucu qablar, silindrlər, rezin və şüşə borular, tıxaclar, bromlu su və KMnO_4 -ün məhlulu.

İşin gedişi:

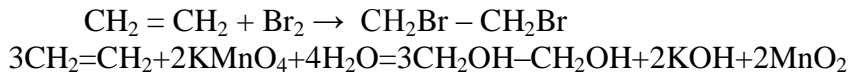
Stəkanda və ya kolbada bir həcm etil spirti ilə 2-3 həcm qatı sulfat turşusu qarışdırılıb „A“ sınaq şüşəsinə və ya kolbaya tökülür (şəkil 10).

Spirtdən suyun tez ayrılması və qarışıqın çox köpüklənməməsi üçün həmin „A“ sınaq şüşəsinə bir az təmiz və quru qum, yaxud susuz alüminium-sulfat əlavə edilir. Etilen qazını yumaq üçün „B“ bankasına KOH və ya NaOH qatı məhlulu tökülür. Qurğu hazırlandıqdan sonra içərisində spirtlə sulfat turşusunun qarışığı olan „A“ sınaq şüşəsi və ya kolba yavaş-yavaş qızdırılır. Etilen toplanıb yandırılır və alovun rəngi qeyd edilir. Etilen qazı ayrı-ayrı sınaq şüşəsinə tökülmüş bromlu su və kalium-permanqanat məhlulu içərisinə buraxılır. Məhlulların rənginin dəyişilməsinin səbəbini izah etməli.



Şəkil 10. a, b. Etilenin alınması üçün qurğu

Etilen ilə bromlu su və KMnO_4 məhlulu arasında gedən reaksiya tənliyi aşağıdakı kimidir:



Bromlu su və KMnO_4 -ün məhlulu doymamış karbohidrogenlər üçün reaktivdir.

§4. ALKİNLƏR

Molekulunda bir üçqat rabitəsi olan $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ümumi formuluna malik alifatik açıq zəncirli karbohidrogenlər sırasına alkinlər və ya asetilen sırası karbohidrogenləri deyilir.

Alkinlərin hamısının molekulunda iki karbon atomu sp hibridləşmə vəziyyətindədir. Digər karbon atomları sp^3 hibridləşmə halındadır. İstənilən alkin molekulunda 2π rabitə, 4 sp hibrid orbital var. Alkinlərdən yalnız asetilen xətti quruluşludur.



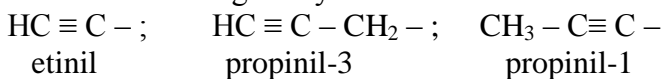
Asetilen molekulunda 3 σ 2 π rabitə, 2 polyar və 3 qeyri-polyar rabitə vardır. M_r alkin = $14n-2$, iki qonşu alkinin molyar kütləsinin cəmi $28n+10$. molekulda rabitələrinin ümumi sayı $3n-1$, polyar rabitələrinin ümumi sayı $2n-2$, molekulda atomlarının ümumi sayı $3n-2$ düsturları ilə müəyyən olunur.

Alkinlərin adlandırılması. Alkinlərin adlandırılması üçün tarixi (trivial və ya təsadüfi), səmərəli (rasional) və sistematik (Beynəlxalq) nomenklaturadan istifadə olunur.

Sistematik adlandırılmada eyni sayda olan doymuş karbohidrogenlərin adının sonuna "in" şəkilçisi əlavə edilir. Yalnız asetilində bu ad saxlanılmışdır.

1. Tarixi, trivial (və ya təsadüfi) adlandırma.

Alkinlərin əmələ gətirdiyi radikalın adı.



Propinil-3 radikalı trivial propargil adına malikdir.

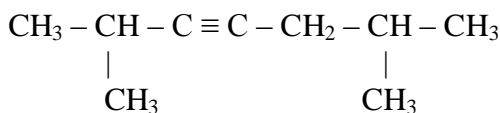
2. Səmərəli (rasional) adlandırılma. Bu üsulla alkinləri

adlandırarkən sətıra asetilin törəməsi kimi baxılır. Radikalın adı (kiçikdən böyüyə doğru), sonda asetilen sözü əlavə edilir. Məsələn,



izopropil asetilen

metiletil asetilen

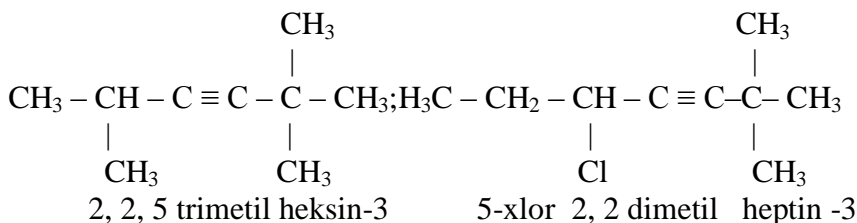


izopril izobutil asetilen

Ancaq mürəkkəb molekulda bu adlanma özünü doğrultmur.

3. Alkinlərin sistematik adlandırılması. Bu üsulla adlandırmada 3

qat rabitə daxil olan ən uzun zəncir seçilir. Üçqat rabitə yaxın olan yerdən nömrələnir, əvvəlcə kiçik, sonra isə böyük radikal (halogen varsa əvvəlcə F, Cl, Br, J ardıcılığı ilə onlar oxunur), yeri yazılır, ən nəhayət, uzun zəncir oxunur və "an" şəkilçisi "in"-lə əvəz olunmaqla 3 qat rabitənin yeri yazılır. Əgər zəncirdə 2 qat rabitə olarsa əvvəlcə onların yeri yazılır.



$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Heksadien 1,3 , in-5

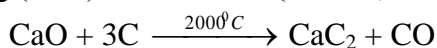
Alkinlərin alınması üsulları.

Sənayedə asetilenin alınması üsulları.

1. $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$
2. Karbid üsulu:
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$

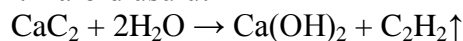
Bu reaksiya adi şəraitdə gedir.

Kalsium-karbid (CaC₂) elektrik peçlərində 2000⁰C-də sönməmiş əhəng (CaO) ilə karbonun (koksun, antrasitin) qarşılıqlı təsirindən alırlar.

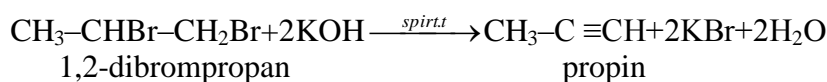


Laboratoriyada alkinlərin alınması üsulları.

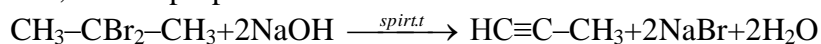
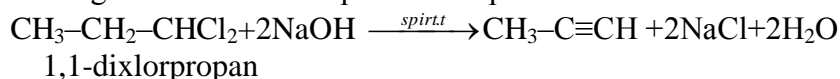
1. Karbid üsulu:



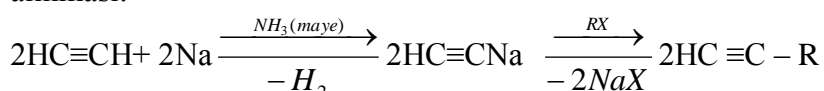
2. Halogen atomları qonşu karbon atomlarında olan alkanların dihalogenli törəmələrinə qələvilərin spirtə məhlulu ilə təsir etməklə alınır:



3. Halogen atomları eyni karbon atomunda olan alkanların dihalogenli törəmələrinə qələvilərin spirtə məhlulu ilə təsir etməklə:

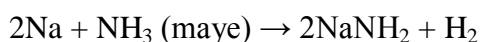


4. Asetiləndən onun homoloqlarının alkiləşmə reaksiyaları ilə alınması:

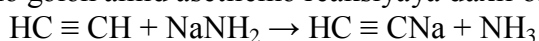


Burada, R-alkil radikalı (CH₃, C₂H₅, C₃H₇ və s.), X isə halogenidir (Cl, Br, J).

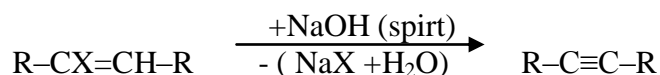
Bu reaksiyalarda adətən əvvəlcə amid alınır.



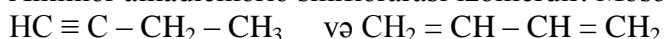
Əmələ gələn amid asetilənlə reaksiyaya daxil olur.



5. Halogen atomu ikiqat rəbitəli karbon atomunda olan vinil halogenidlərə qələvilərin (NaOH və ya KOH) spirtə məhlulu ilə qarşılıqlı təsiri.



Alkinlər alkadienlərlə siniflərarası izomerdir. Məsələn,



butin-1

butadien-1,3

siniflərarası izomerdir.

Alkinlərdə həndəsi izomerlik yoxdur.

Alkinlərin quruluşu. Alkinlərdə üçqat rəbitə yaranarkən hibridləşmədə karbon atomunun bir 2s və bir 2p elektron buludları iştirak edir. Bu sp hibridləşmə adlanır. Alkinlərdə sp – hibridləşmə nəticəsində hər bir karbon atomunda iki hibrid orbital əmələ gəlir, iki p – elektron buludu isə hibridləşməmiş qalır. İki hibrid elektron buludu qarşılıqlı örtülür və onlar σ -rəbitəsi əmələ gətirir. Qalan iki hibrid elektron buludu hidrogen atomlarının s-elektron buludları ilə örtülür və onların arasında da σ -rəbitələr yaranır.

Dörd hibridləşməmiş p-elektron buludu həm qarşılıqlı perpendikulyar, həm də σ -rəbitələrə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşmiş olur. Bu müstəvilərdə p-elektron buludları qarşılıqlı örtülür və 2 ədəd π -rəbitə əmələ gətirir. π – rəbitə σ – rəbitəyə nisbətən davamsız olur və kimyəvi reaksiyalar zamanı asan qırılır.

Fiziki xassələri. Asetilen – adi şəraitdə havadan yüngül, suda pis həll olan, təmiz halda, demək olar ki, iysiz qazdır. Alkinlərin molekulyar kütləsi artdıqca qaynama temperaturu və sıxlığı qanunauyğun şəkildə artır. Pentin-1-dən başqa üçqat rəbitəsi zəncirin kənarında olan normal quruluşlu alkinlərin ərimə temperaturu isə azalır.

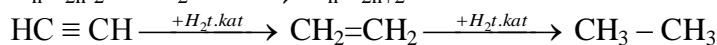
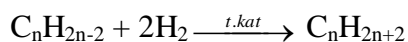
Alkinlərin ilk üç nümayəndəsi adi normal şəraitdə qazdır.

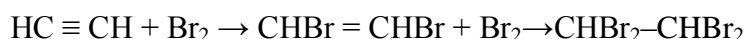
İstənilən alkin molekulunda iki ikiqat (ya da üçqat) rəbitələrin yaranmasında dörd p-elektronu iştirak edir.

Alkinlərin kimyəvi xassələri.

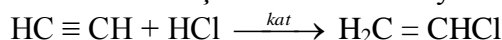
Alkinlər üçün birləşmə, oksidləşmə, polimerləşmə və əvəzetmə reaksiyaları xarakterikdir.

I. **Alkinlərin birləşmə reaksiyaları.** Alkinlər hidrogenlə, halogenlərlə (Cl_2 , Br_2), hidrogenhalogenidlərlə birləşmə reaksiyalarına daxil olur.

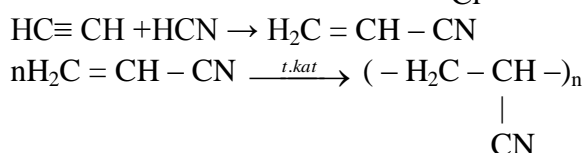
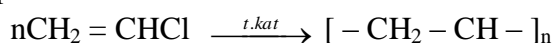




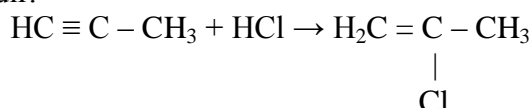
Alkinlər adi şəraitdə bromlu suyu rəngsizləşdirir.



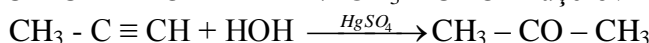
Vinil xloridi polimerləşdirməklə kimyəvi və mexaniki davamlılığa malik plastik kütlə alırlar. Polivinil-xloriddən həm də süni dəri alırlar.



Asetilendən başqa üçqat rabitəsi uzun zəncirin kənarında olan alkinlərin HCl, HBr və HCN ilə birləşmə reaksiyaları Markovnikov qaydası üzrə gedir.

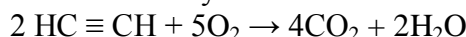


Alkinlərin hidratasiya reaksiyası da birləşmə reaksiyalarına aiddir. Civə duzlarının iştirakı ilə alkinlər hidratlaşır. Bu zaman yalnız asetilenin hidratlaşmasından sirkə aldehidi alınır. Digər alkinlərin hidratlaşması zamanı isə həmişə keton əmələ gəlir.

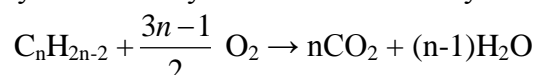


II. Alkinlərin oksidləşmə reaksiyaları

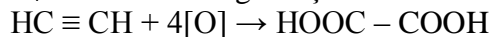
1. Alkinlər havada hisli alovla yanır:



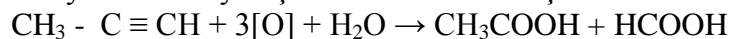
Alkinlərin yanma reaksiyalarının ümumi tənliyi:



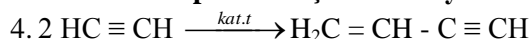
2. Alkinlər KMnO_4 məhlulunu rəngsizləşdirir:



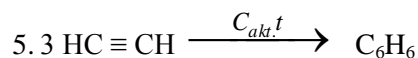
3. Asetilendən başqa digər alkinlərin qüvvətli oksidləşdiricilərlə reaksiyasından doymuş birəsəslı karbon turşuları alınır:



III. Alkinlərin polimerləşmə reaksiyaları

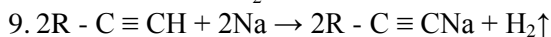
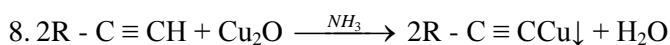
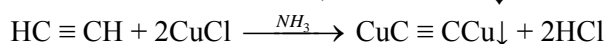
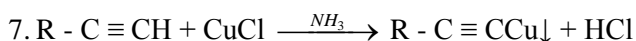
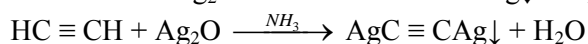
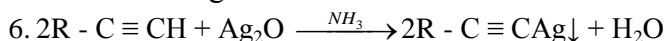


Asetileni 600°C -də aktivləşmiş kömür üzərindən keçirdikdə trimerləşərək benzol əmələ gətirir.



IV. Alkinlərin əvəz olunma reaksiyaları

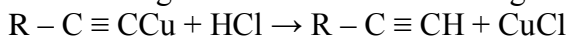
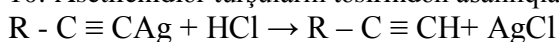
Əvəz olunma reaksiyaları üçqat rabitəsi kənarında olan alkinlərdə hidrogen atomu asanlıqla metal atomu ilə əvəz olunaraq duzabənzər asetilenidlər əmələ gətirir.



Bu reaksiyadan üçqat rabitəsi kənarında olan alkinlərin təyində istifadə edilir. Üçqat rabitəsi karbon zəncirinin kənarında olmayan alkinlər bu reaksiyalara daxil olmur.

Gümüş və mis-asetilenidlər quru halda qüvvətli partlayıcı xassəyə malikdirlər.

10. Asetilenidlər turşuların təsirindən asanlıqla parçalanır.



Bu reaksiyalardan istifadə edərək alkinləri digər sinif karbohidrogenlərlə qarışıqlardan təmizləyirlər.

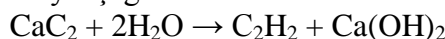
Alkinlərin təyini. Alkinlər bromlu suyu və kalium-permanqanat məhlulunu rəngsizləşdirilməsi ilə təyin olunur.

Tətbiqi. Asetilen sintetik kauçukların, polivinilxloridin, sirkə turşusunun, həlledicilərin alınmasında, metalların kəsilməsində və qaynaq edilməsində istifadə olunur.

Laboratoriya işi № 11

ASETİLENİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİ

Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



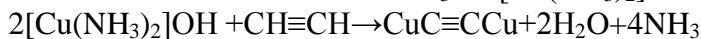
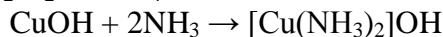
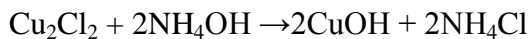
Lazım olan reaktivlər və qablar: Kalsium-karbid, NaCl-un doymuş məhlulu, bromlu su, Cu_2Cl_2 , AgNO_3 , NH_4OH , KMnO_4 məhlulu, Vyürs kolbası və ya yumrudib kolba, qazometr, damcı qıfı, silindr, sınaq şüşələri, rezin və şüşə borular.

İşin gedişi:

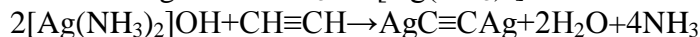
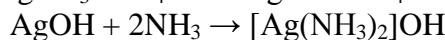
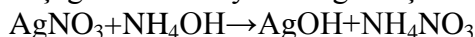
Əvvəlcə kolba və ya sınaq şüşəsinə su töküb, içərisinə bir neçə parça kalsium-karbid ataraq qabın ağzını qazaparan borusu olan tıxacla bağlayıb əmələ gələn asetileni silindr və ya sınaq şüşəsinə toplamalı. Təmiz asetilen rəngsiz, iysiz və zəhərsiz qazdır. Kalsium – karbiddən alınan asetilen adətən pis iyli və zəhərlidir, çünki kalsium-karbidin su ilə parçalanmasından asetilenlə birlikdə H_2S , PH_3 -də əmələ gəlir. Bunlar da pis iyli və zəhərlidir. Metan, etilen və asetilenin hava və oksigenlə qarışıqları partlayıcı olur.

Asetilenlə aşağıdakı təcrübələri etməli:

A.Mis (I)-xloridi ammonium-hidroksiddə həll edərək içərisinə asetilen buraxmalı. Nəticədə aşağıdakı reaksiya üzrə mis asetilenid alınır:



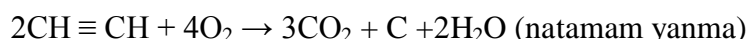
B.Gümüş nitrati ammonium-hidroksiddə həll edib içərisinə asetilen buraxmalı, nəticədə aşağıdakı reaksiya üzrə gümüş-asetilenid alınır.



Mis-asetilenid ət rəngində, gümüş-asetilenid isə boz rəngdə olub hər ikisi partlayıcıdır. Quru halda kiçik bir zərbədən parçalanır. Asetilen karbohidrogenləri başqa doymamış karbohidrogenlərdən fərqli olaraq metal törəmələri əmələ gətirir. Asetilen karbohidrogenlərində yalnız üçqat rabitəli karbona birləşmiş hidrogen metal ilə əvəz oluna bilər.

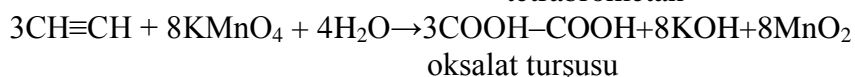
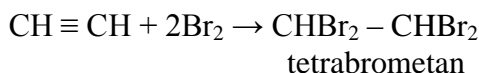
Asetilenin yanma reaksiyası:





Asetileni bromlu su və kalium-permanqanat məhlullarından buraxmalı. Nə müşahidə olunur?

Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



Alkenlərə və alkinlərə aid çalışmalar

1. Olefinlər səmərəli üsulla və Cenevrə nomenklaturası ilə necə adlandırılır?

2. Nə üçün müvafiq sayda karbon atomuna malik olan olefinlərin izomerləri alkanların izomerlərindən çoxdur?

3. Hansı üsulların köməyi ilə olefinləri almaq mümkündür? Bu üsulların hansı sənaye əhəmiyyətinə malikdir?

4. Nə üçün alkenlər üçün birləşmə reaksiyaları xarakterikdir?

5. Etilen molekulu necə quruluşludur? π - rəbitəsi necə əmələ gəlir?

6. İkiqat rəbitənin varlığından asılı olaraq hansı izomerlik növü meydana çıxır?

7. Müasir elm Markovnikov qaydasını necə izah edir?

8. Nə üçün olefinlər üçün elektrofil birləşmə xarakterikdir?

9. Asetilen sırasının etilen sırası ilə oxşar reaksiyaları hansılardır?

§ 5. ALİFATİK KARBOHİDROGENLƏRİN HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏRİ

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri dedikdə müxtəlif sinif birləşmələrdə hidrogen və ya müxtəlif funksional qrupların bir və ya bir neçə halogen atomu ilə əvəz olunmasından alınan birləşmələr nəzərdə tutulur. Aşağıdakı qrupları mövcuddur:

1. Monoəvəzli törəmələr $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$: Aren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Hal}$. Alitsikllərdə birli, ikili və üçlü vəziyyətdə birləşə bilər:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ birli (1 xlorpropan)

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ ikili (2 xlorpropan)

Eynisaylı halogenlərin müxtəlif yerlərdə yerləşdiyi hal. $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)-m}$ m – halogen atomlarının sayı.

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$; $\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

1,2 – dixlorpropan 1,1 – dixlorpropan 1,3 – dixlorpropan

$\text{CCl}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$
 1,1,1-trixlorpropan; 1,2,3-trixlorpropan; 1,1,2 -trixlorpropan

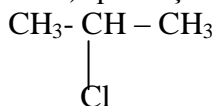
2. Perhalogenli birləşmələr. Hidrogen atomu və ya qrupların tamamilə halogenlə əvəz olunmasından alınan birləşmələr perhalogenli birləşmələr adlanır.

CCl_4
 perxlormetan

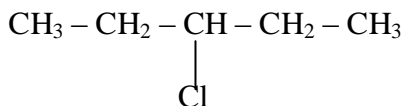
C_2Cl_6
 perxloretan

Bu tip törəmələrin quruluş, fəza, vəziyyət, həndəsi və optiki izomerliyi mövcuddur:

a) quruluş izomerləri

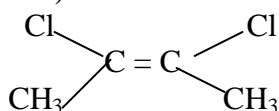


2 xlor propan

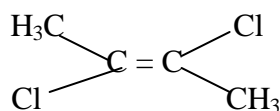


3 xlor pentan

b) həndəsi izomerlik

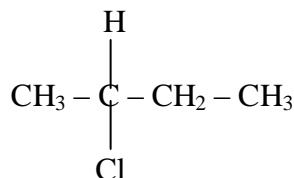
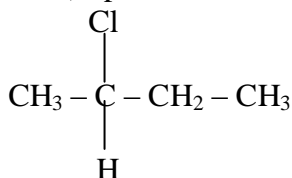


Sis 2,3 dixlor buten-2



trans 2,3 dixlor buten-2

c) optiki izomerlik



L-2 xlor butan (sola fırladır) D - 2 xlor butan(sağa fırladır)

d) vəziyyət izomerlik

$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$

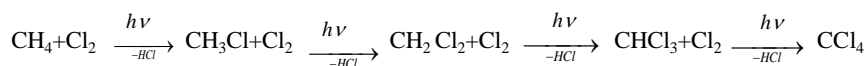
4 xlor butin -1

3 xlor buten-1;

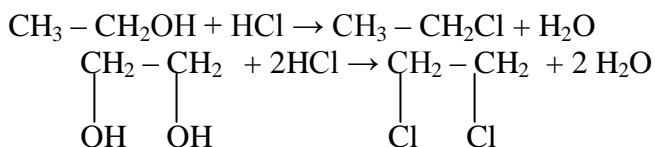
vinil xlorid

Halogenli birləşmələrin alınma üsulları: Halogenli törəmələr aşağıdakı üsullarla alınır:

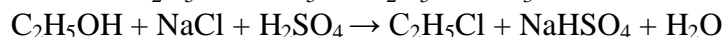
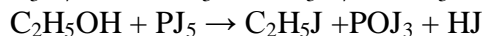
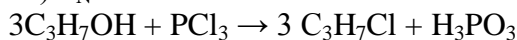
1. Doymuş karbohidrogenlərə halogenlərə təsir etməklə (S_R-əvəzlənmə)



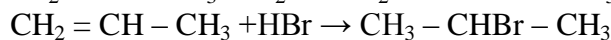
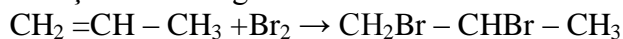
2. Spirtlərə Hhal. təsir etməklə (S_N - əvəzlənmə)



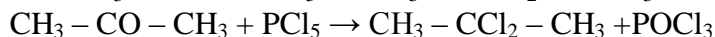
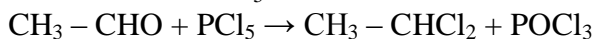
3. Spirtlərlə başqa halogenli birləşmələrin təsirindən (PCl₃, PJ₅, NaCl + H₂SO₄ və s.) S_N- əvəzlənməsi.



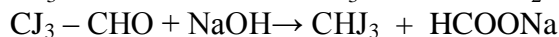
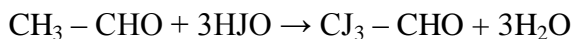
4. Doymamış karbohidrogenlərə Hal və Hhal təsir etməklə



5. Aldehid və ketonlara PCl₅-lə təsir etməklə



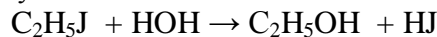
6. Aldehidlərə HJO və NaOH ilə təsir etməklə



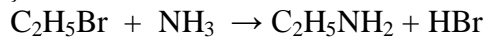
Fiziki xassələri: Alifatik halogenli törəmələr kəskin iyli narkotik təsirə malik maddədir. Onlar suda həll olurlar, üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Halogenli törəmələrin molekul kütləsi artdıqca (Cl → Br → J) sıxlığı və qaynama temperaturu artır.

Kimyəvi xassələri:

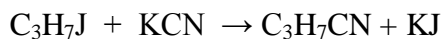
1. Hidroliz reaksiyaları:



2. NH₃-lə birləşməsindən aminlər alınır:

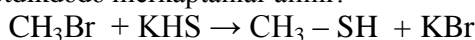


3. KCN – nitrillər alınır:



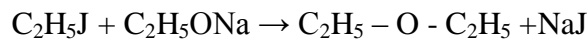
Propil sianid

4. KHS təsir etdikdədə merkaptanlar alınır:



Metil merkaptan

5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ təsir etdikdə efirlər



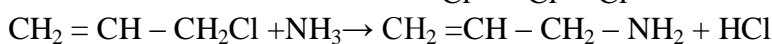
6. $\text{R} - \text{Br} + \text{AgOOC} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{R} - \text{OOC} - \text{CH}_3 + \text{AgBr}\downarrow$

7. $\text{CH}_3\text{J} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{mütləq efir}} \text{CH}_3\text{MgJ}$ (Qrnyar reaktivi)

8. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{AgO} - \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2 + \text{AgJ}$

9. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$

10. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$



Tətbiq sahələri:

CH_3Cl – aşağı temperatur almaq və digər sintez üçün tətbiq edilir.

CH_3Br – taxıl anbarlarını dezinfeksiya edir.

$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ – monomer kimi istifadə olunur.

$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – xloropren kauçukunun alınmasında monomer kimi istifadə olunur.

CH_2Cl_2 – maye spirtlə birlikdə kinoplyonkaların istehsalında istifadə olunur.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ – dixloretan filokseriya xəstəliyinə qarşı tətbiq edilir.

CHCl_3 – xloroform cərrahiyyədə keyləşdirici kimi istifadə olunur.

CHJ_3 – dezinfeksiyaedici kimi istifadə olunur.

CCl_4 – həlledici kimi tətbiq edilir.

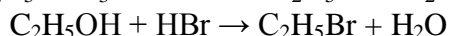
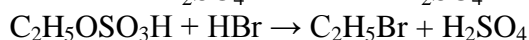
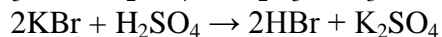
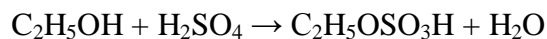
$\text{Cl}_3\text{C} - \text{NO}_2$ – trixlornitrometan zəhərlidir, dezinfeksiyada istifadə olunur.

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ – tetratflüoretillen yanmayan polimer alınmasında istifadə olunur.

Laboratoriya işi № 12

HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏRƏ VƏ XASSƏLƏRİNƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Etil-bromidin alınması və xassələri

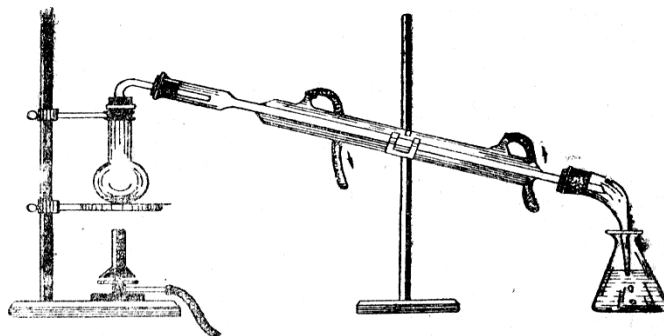


Lazım olan reaktivlər, qablar və vəsaitlər: etil spirti, su, susuz kalsium-xlorid, qatı sulfat turşusu, natrium-bromid və ya kalium-bromid, Vyürs kolbası, Libix soyuducusu, su hamamı, alonj, ayırıcı qıf, qəbul-edicilər, yumrudibli kolba, termometr.

İşin gedişi:

150 ml-lik Vyürs kolbasına 20 ml etil sperti töküb üzərinə 15 ml su və sonra yavaş-yavaş, qarışdıraraq qarışdıraraq 38 ml qatı H_2SO_4 əlavə edilir; bu zaman istilik əmələ gələrsə, kolba su kranı altında və ya soyuq su içərisində soyudulur.

Sulfat turşusunun hamısı əlavə edildikdən sonra qarışıqğa 25q NaBr və ya 30q KBr qatılır, kolba Libix soyuducusu ilə birləşdirilir. Libix soyuducusunun ucuna alonj keçirilir və bunun ucu içərisində soyuq su olan qəbulediciyə daxil edilir.



Şəkil 11. Etil-bromidin alınması üçün qurğu

Qurğu hazırlandıqdan sonra kolba su hamamında əvvəlcə yavaş-yavaş və sonra reaksiya qurtarana kimi şiddətlə qızdırılır. Bir az qızdırıldıqdan sonra etil-bromid distillə olunmağa başlayır. Etil-bromidin distilləsi qurtardıqdan sonra qəbulediciyə toplanan məhsul ayırıcı qıfa tökülüb, bir neçə dəfə su ilə yuyulur və sudan ayrılıb içərisində bir neçə

parça susuz CaCl_2 olan təmiz quru kolbaya tökülərək ağzı bağlanır və qurudulur. Sonra etil-bromidi CaCl_2 -dən ayıraraq, quru təmiz Vyürs kolbasına tökərək kolbanın ağzına tıxac vasitəsilə termometr keçirilir; kolba Libix soyuducusu ilə birləşdirilib qızdırılır və distillə əməliyyatı aparılır. Etil-bromidin hansı temperaturda distilləyə başlaması və qurtarması, rəngi, iyi sudan ağır və ya yüngül olması qeyd edilir. Etilbromidin çıxımı reaksiya tənliyi üzrə aşağıdakı formoldan istifadə edilərək hesablanır;

$$a = \frac{M_1 \cdot m}{M}$$

M — etil spirtinin molekul kütləsi,

M_1 — etil bromidin molekul kütləsi,

m — təcrübə üçün işlədilən spirtin çəkisi,

a — nəzəri hesablamaya görə etil-bromidin çəkisi.

Bunların ədədi qiymətləri tənlikdə yerinə yazılıb nəzəri hesablamaya görə etil-bromidin miqdarı tapılır.

Çıxımın faizini aşağıdakı tənlik üzrə hesablamaq: a qədər qram alınsa idi, çıxım 100% olardı, b qədər qram alındıqda $x\%$ edər. Buradan:

$$x = \frac{100 \cdot b}{a}$$

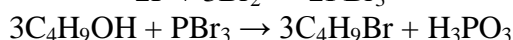
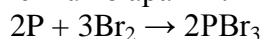
x — çıxımın faizi,

a — nəzəri hesablamaya görə etilbromidin miqdarı,

b — təcrübə nəticəsində alınan etil-bromidin qramla miqdarıdır.

Təcrübə 2. Butil-bromidin alınması və xassələri

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Lazım olan reaktivlər və qablar: n-butil spirti – 46 ml, qırmızı fosfor – 7,7 q, brom – 20 ml, yumrudib kolba–250 ml-lik, Libix soyuducusu, ayırıcı qıf.

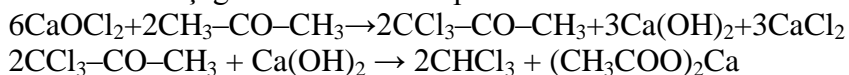
İşin gedişi:

Əks-soyuducu və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş ikiboğazlı kolbaya əvvəlcə su ilə yuyulmuş, sonra isə eksikatora sulfat turşusu üzərində qurudulmuş 7,7 q qırmızı fosfor və 46 ml n-butil spirti yerləşdirilir. Kolba soyuq su ilə soyudulur. 1-1,5 saat müddətində 20 ml brom damcı-damcı verilir və qarışdırılır. Brom verilib qurtardıqda reaksiya qarışığının hərərəti otaq temperaturuna gətirilir və daima qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığı su hamamında qızdırılır və yavaş-yavaş qaynamaya çatdırılır. Qızma brom buxarlarının itməsinə qədər, hərdən bir çalxalanmaqla 3-4 saat müddətində davam etdirilir.

Su buxarı vasitəsilə butil-bromid qovulur və ayırıcı qıf ilə sudan ayrılır. 10%-li soda məhlulu ilə yuyulduqdan sonra su ilə də yuyulur. Kalsium-xlorid üzərində qurudulduqdan sonra butil-bromid fraksiyalara ayrılır. 101-102⁰C-də qaynayan butil bromiddir.

Təcrübə 3. Xloroformun alınması və xassələri

Sintez aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar: aseton – 16 ml, xlorlu əhəng – 100 q, natrium-hidroksid, Vyürs kolbası – 1 l-lik, Libix soyuducusu, damcı qıfı, alonj.

İşin gedişi:

Xloroform almaq üçün cihaz həcmi bir litrlik Vyurs kolbasından, kolbadakı məhlulun səviyyəsindən aşağıda olan damcı qıfından, Libix soyuducusundan, alonjdən və qəbuledici kimi 100 ml həcmində olan Vürs kolbasından ibarətdir.

Əvvəlcə 100 qram xlorlu əhəng 250 ml suda həll edilir və reaksiya kolbasına yerləşdirilir. Damcı qıfına 16 ml aseton və 16 ml su əlavə edilir. Qovulacaq xloroformun buxarlanmaması üçün qəbulediciyə 15 ml su tökülür. Sonra damcı qıfı ilə kolbaya 6 ml aseton əlavə edilir və asbest toru üzərində qızdırılır. Bu zaman kolbanın içərisində köpüklənmə baş verir və xloroform qəbulediciyə qovulur. Əgər reaksiya sürətlə gedirsə, onda qarışıqın bütünlüklə kolbadan qəbulediciyə qovulmaması üçün qızdırmanı dayandırmaq və kolbanı soyuq su ilə soyutmaq lazımdır.

Asetonun sonrakı hissələri əmələ gələn xloroformun qovulma dərəcəsinə görə əlavə edilir. Asetonun hamısı əlavə edildikdən sonra qızdırmanı o vaxta qədər davam etdirmək lazımdır ki, qovulacaq xloroform qalmasın.

Alınmış xloroform ayırıcı qıf vasitəsi ilə sudan ayrılır, əvvəlcə 2%-li natrium-hidroksid ilə, sonda isə su ilə yuyulur. Natrium-sulfat üzərində qurudulduqdan sonra xloroform distillə edilir.

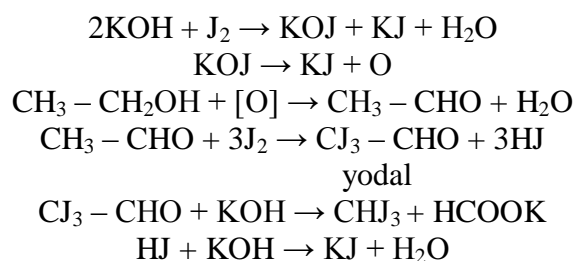
Təcrübə 4. Yodoformun alınması

Lazım olan reaktivlər və qablar: 1-2 q yod, 6-10 ml etil spirti, natrium-hidroksidin qatı məhlulu, 5-6 ədəd sınaq şüşəsi, qıf, süzgəc kağızı.

İşin gedişi:

Yodu spirtdə həll edərək qızdırıb üzərinə, məhlul rəngsizləşənə kimi, NaOH və ya KOH-ın qatı məhlulu əlavə edilir. Qarışıq soyuduqdan sonra

sarı rəngli yodoform kristalları çökəcəkdir. Çöküntünü süzüb, süzgəc kağızında qurudaraq iyini qeyd etməli. Yodoform aşağıdakı reaksiya üzrə əmələ gəlir:



Halogenli törəmələrə aid çalışmalar

1. Halogenli törəmələrin təsnifatı necə aparılır? Onlar necə adlanır?
2. Hansı reaksiyaların köməyi ilə doymuş monohalogenli törəmələr almaq olar?
3. Alkil halogenidlərin fiziki xassələrinin əsas xüsusiyyətləri hansılardır?
4. Alkil halogenidlər üçün hansı növ kimyəvi çevrilmə xarakterikdir?
5. Alkilhalogenidlər əsasında hansı üzvi birləşmələri sintez etmək mümkündür?
6. Xloroformun alınması və xassələrində nə kimi maraqlı cəhətlər vardır?

II FƏSİL

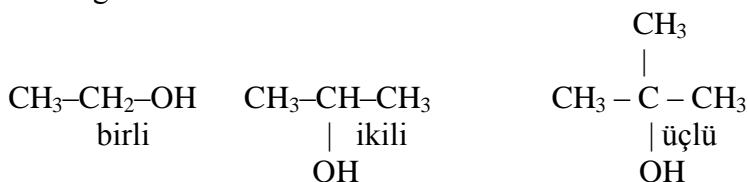
OKSİGENLİ ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

§6. DOYMUŞ BİRATOMLU SPİRTLƏR

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 mövcuddur. 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.



Biratomlu spirtlərin 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.

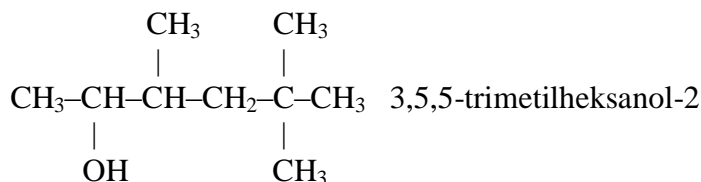
2. **Səmərəli adlandırma.** Bu üsulla spirtləri adlandırmaq üçün onlara karbinolun törəməsi kimi baxırlar. Metil spirti karbinol adlanır. Əvvəlcə radikallar deyilir, sonra isə "karbinol,, sözü əlavə edilir.



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

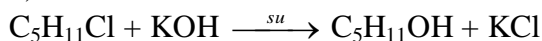
1) molekulda hidroksil qrupu da daxil olmaqla ən uzun karbon zənciri seçilir və OH qrupuna yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir.

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

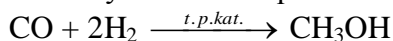


Nisbətən sadə quruluşlu spirtləri adlandırdıqda alkan radikalına "spirt" sözü və ya alkanın adına "ol" şəkilçisi əlavə olunur. Məsələn, CH₃OH metil spirti (metanol), C₂H₅OH etil spirti (etanol) və s.

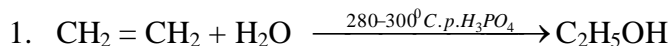
Biratomlu spirtlərin alınma üsulları: Sənayedə bəzi doymuş biratomlu spirtləri monohalogenli birləşmələrə NaOH, KOH və ya Ca(OH)₂-nin suda məhlulları ilə təsir etməklə alırlar:



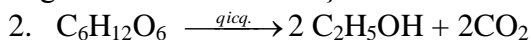
Metanol və etanol daha böyük sənaye əhəmiyyətinə malikdir. Metanol sənayedə "sintez qaz" dan alınır.



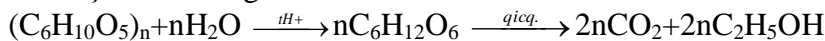
Etanolu sənayedə aşağıdakı üsullarla alırlar:



Digər alkenlərin hidratlaşması zamanı ikili və ya üçlü spirt alınır.

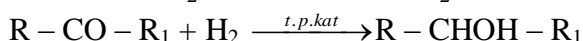
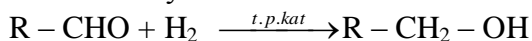


3. Nişasta ilə zəngin maddələrin hidrolizindən.



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

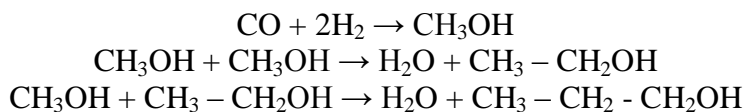
5. Sənayedə bir çox birli spirtlər aldehidlərin, ikili spirtlər isə ketonların reduksiyasından alınır.



6. Birli aminlərə nitrit turşusunun təsiri:



7. Son zamanlarda 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 alınır.

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

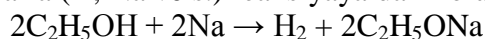
Metanol, etanol və propanol alkohol iyinə, sonrakı homoloqlar kəskin iyə malikdir. Ali spirtlərin iyə yoxdur.

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

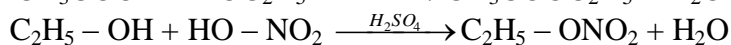
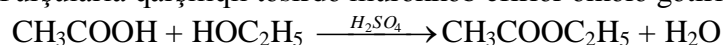
İzomer spirtlərdən birli spirtlərdən, ikili spirtlərdən, üçli spirtlərdən, normal quruluşlu spirtlər isə izoquruluşlu spirtlərdən daha yüksək temperaturda qaynayır.

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

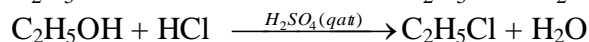
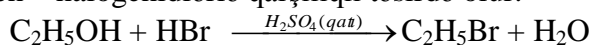
1. Aktiv metallarla (K, Na və s.) reaksiyaya daxil olur.



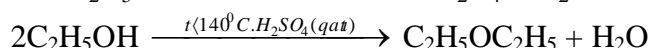
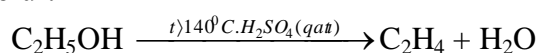
2. Turşularla qarşılıqlı təsirdə mürəkkəb efirlər əmələ gətirir



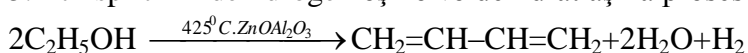
3. Hidrogen – halogenidlərlə qarşılıqlı təsirdə olur.



4. Spirtlər molekuldaxili və molekullararası dehidratlaşma reaksiyasına daxil olur:

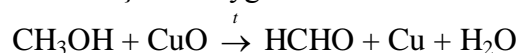


5. Etil spirtinin dehidrogenləşmə və dehidratlaşma prosesi:

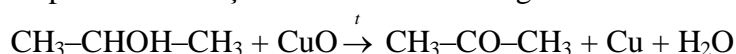


6. Spirtlərin oksidləşməsi (CuO, KMnO₄ və ya K₂Cr₂O₇ ilə).

- a) birli spirtlər oksidləşdikdə uyğun aldehidlər alınır:



- b) ikili spirtlər oksidləşdikdə ketonlar əmələ gəlir.



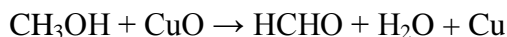
7. Spirtlərin yanması: $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$

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

Laboratoriya işi № 13

SPİRTLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Mis (II) oksid vasitəsi ilə metil spirtinin formaldehidə oksidləşməsi



Lazım olan reaktivlər və qablar: metil spirti – 5ml, mis məftildən hazırlanmış spiral və ya mis tordan hazırlanmış lülə, sınaq şüşələri, ştativ.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə metil spirti töküb metal ştativə bərkidilir. Mis spiral və ya mis lülə qaz lampasında közərdilib sınaq şüşəsindəki spirtin içərisinə salınıb çıxarılır. 2-3 dəfə bu əməliyyatı təkrar etməklə metil spirti formaldehidə oksidləşir. Formaldehidin əmələ gəlməsi kəskin iyi və xarakterik reaksiyaları ilə müəyyən edilir.

Təcrübə 2. Duz vasitəsi ilə spirtin sudan ayrılması

Lazım olan reaktivlər və qablar: 50%-li etil spirti – 20 ml, susuz və narın əzilmiş K_2CO_3 , silindr, ayırıcı qıf, çini buta, çini kasa və ya metal ştativ.

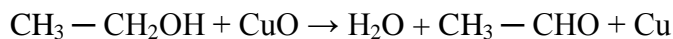
İşin gedişi:

50%-li etil spirtindən 1-2 ml metal ştativin ayağına töküb yanıb-yanmamasını yoxlamalı.

Qalan spirti silindirə töküb içərisinə quru potaş əlavə edərək silindirin ağzı tıxacla bağlanıb çalxalanır. Əmələ gələn iki təbəqədən üstdəki spirt və altdakı isə potaşın sulu məhluludur. Üst təbəqəni ayırıb yanıb-yanmamasını yoxlamalı.

Təcrübə 3. Etil spirtinin təyini

Etil spirtinin təyini onun sirkə aldehidinə oksidləşməsinə əsaslanır və əmələ gələn sirkə aldehidi iyi və xüsusi reaksiyaları vasitəsilə müəyyən edilir. Etil spirtini bir neçə oksidləşdiricilər vasitəsilə sirkə aldihidinə oksidləşdirmək olar.



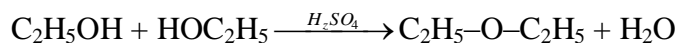
Lazım olan reaktivlər və qablar: etil spirti, təmiz su, mis spiral, sınaq şüşəsi, metal ştativ.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə spirt və su töküb metal ştativə bərkidilir. Qaz lampası alovunda mis spiral şiddətli közərdilib spirtin içərisinə daxil

edilir. 2-3 dəfə belə etməklə etil spirti sirkə aldehidinə oksidləşir. Əmələ gələn sirkə aldehidi iyi və xüsusi reaksiyaları vasitəsilə müəyyən edilir.

Təcrübə 4. Etil efirinin sintezi

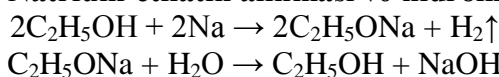


Lazım olan reaktivlər və qablar: etil spirti – 4 ml, sınaq şüşələri, stəkan, qatı H_2SO_4 – 2ml, asbestli tor.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 2 ml spirt töküb üzərinə tədricən 2 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Sonra o, asbestli tor üzərinə qoyulmuş və içərisində su olan stəkana yerləşdirilir. Sınaq şüşəsi stəkandakı su qaynayana qədər qızdırılır. Su qaynadıqdan sonra qızdırmanı dayandıraraq sınaq şüşəsindəki qarışığa tədricən 2 ml spirt əlavə edilir. Bu zaman xoş iy hiss olunur. Spirtin hamısı əlavə edildikdən sonra qarışığı bir az da qızdırmalı və çıxan efir buxarını yandırmalı. Etil spirti rəngsiz və ya yaşıl alovla, etil efiri isə işıqlı alovla yanır.

Təcrübə 5. Natrium-etilatın alınması və hidrolizi



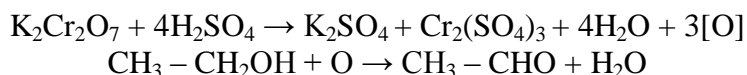
Lazım olan reaktivlər və qablar. Susuz etil spirti-25ml, natrium metalı-2 q, yumrudibli kolba, rezin boru, şüşə boru, fenolftaleinin spirtdə 2%-li məhlulu, su, silindr və ya banka, şüşə ləyən, metal ştativ, asbestli tor.

İşin gedişi:

Kolba dəmir ştativin halqası üstünə qoyulmuş asbestli tor üzərinə qoyulub ştativə bərkidilir və içərisinə spirt tökülür. Mərcimək boyda natrium kəsb təmizlənir və süzəncək kağızı arasında qurudulub spirtin içərisinə atılır və dərhal kolbanın ağzı şüşə boru keçirilmiş tıxacla bağlanır. Tıxacı keçirilmiş şüşə borunun ucuna rezin boru keçirilir. Rezin borunun digər ucu hidrogen toplamaq üçün şüşə ləyənə salınmış silindr və ya bankanın içərisinə daxil edilir. Çıxan hidrogen içində su olan silindr və ya bankaya toplanıb yandırılır. Kolbada əmələ gələn natrium-etilat etil spirtinin üç molekulu ilə kristal-hidrat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ əmələ gətirir. Natrium-etilat məhluluna bərabər həcm su töküb bir neçə damcı fenolftalein məhlulu əlavə etdikdə, indikatorun təsirindən moruğu rəngli məhlul əmələ gəlir ki, bu da natrium-etilatın spirt və qələviyə parçalanmasını göstərir.

Başqa qələvi metalların, qələvi torpaq metalların, maqneziumun, sinkin və alüminiumun alkoqolyatları da göstərilən üsulla alınır.

Təcrübə 6. Etil spirtinin kalium-bixromatın təsiri ilə oksidləşməsi



Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: 96%-li etil spirti – 12 ml, 2 həcm 5%-li $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ məhlulu ilə 1 həcm 20%-li H_2SO_4 məhlulunun qarışığı – 24 ml, 10%-li HCl turşusu – 5 ml, fuksin-sulfit turşusu – 5 ml, 100 ml-lik yumrudibli kolba, sınaq şüşəsi, əyri şüşə boru, su hamamı, metal ştativ.

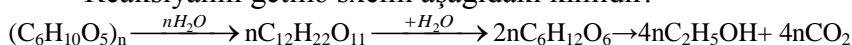
İşin gedişi:

A. Sınaq şüşəsinə 2 ml spirt töküb üzərinə 4 ml xrom qarışığı ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) əlavə edilir və yavaş-yavaş qızdırılır, reaksiya nəticəsində etil spirti sirkə aldehidinə oksidləşir və məhlulun narıncı rəngi yox olub, sarımtıl yaşıl rəngə çevrilir. Əmələ gələn sirkə aldehidini iyi ilə təyin etmək olar. Məhlulun sarımtıl yaşıl rənginə səbəb isə $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ –in əmələ gəlməsidir.

B. Kolbaya 10 ml etil spirti və 20 ml xrom qarışığı töküb, ağzına düzbucaqlı əyilmiş şüşə boru keçirilmiş tıxac taxılır. Əyri şüşə borunun ucu yarısına qədər təmiz su tökülmüş sınaq şüşəsinin içərisinə daxil edilir. Kolba su hamamında qaynar su içində qızdırılır və etil spirtinin oksidləşməsi nəticəsində əmələ gələn sirkə aldehidi distillə olunub sınaq şüşəsindəki suda həll olur. Sirkə aldehidi məhlulunu HCl turşusu ilə turşulaşdırıb üzərinə fuksin-sulfit turşusu məhlulu əlavə edilir; bunun nəticəsində bənövşəyi rəngli məhlul alınır.

Təcrübə 7. Kartofdan etil spirtinin alınması

Reaksiyanın getmə sxemi aşağıdakı kimidir:



Kartofun tərkibində 20%-ə qədər nişasta vardır.

Kartofdan spirtin alınması nişastanın bir neçə kimyəvi çevrilmələrə uğraması ilə əlaqədardır. Kartof horrasına səməni qatılır. Səmənidə olan diastaza fermenti nişastanı səməni şəkərinə (maltoza) çevirir.

Səmənidən sonra qarışığa maya qatılır. Mayada iki növ ferment vardır. Bunlardan biri maltaza fermentidir ki, səməni şəkərini qlükozaya parçalayır. İkinci ferment isə zimaza adlanır; bu, qlükozanı qıvcırdıb spirt və karbon qazına parçalayır. Bu çevrilmələr yuxarıda formullar ilə göstərilmişdir.

Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: bişmiş kartof – 100 q, göy səməni – 20 q, J_2 və KJ, əhəng suyu və ya barium-hidroksid məhlulu – 50 ml, qidalı məhlul (kalium-nitrat 5 q + maqnezium-xlorid 2,5 q + kalsium-nitrat 2,5 q + kalium-hidrofosfat 2,5 q) – 250 ml, tutumu 1 l olan stəkan və ya kolba; həvəng, soyuducu, Tişşenko şüşəsi, su hamamı, pivə mayası – 15 q, su – 250 ml, termostat və ya quruducu şəkaf, kalsium-xlorid borusu, rezin və şüşə borular.

İşin gedişi:

100 q tam bişmiş kartofu əzib stəkan və kolbada 250 ml su ilə yaxşı qarışdırıb, üzərinə həvəngdə əzilmiş 20 q səməni və qidalı məhlul əlavə edilir və qarışdırılaraq su hamamında bir saata qədər 60-65⁰C-də qızdırılır. Bu zaman nişasta səməni şəkərinə çevrilir. Bütün nişastanın şəkərə çevrilməsini müəyyən etmək üçün qarışıqdan bir az sınaq şüşəsinə töküüb, üzərinə yodun kalium-yodiddə məhlulu əlavə edilir. Əgər qarışıqda nişasta qalmışdırsa, yod ilə göy-bənövşəyi məhlul əmələ gətirir. Bu halda qarışıq daha 20-25 dəqiqə qızdırılır. Bütün nişastanın şəkərə çevrilməsi qurtardıqdan sonra qarışıq yastıdıbli iri kolbaya boşaldılıb, üzərinə az miqdar suda əzilmiş 15 q maya əlavə edilir və qarışdırılaraq termostat və ya quruducu şkafda 30-34⁰C temperaturda 3-4 gün saxlanılır. Maya əlavə edildikdən sonra əvvəlcə yavaş və sonra isə şiddətli qızcırma prosesi başlayır. Bu zaman qarışıq köpüklənir və karbon qazı çıxır. Karbon qazının çıxması qurtardıqdan sonra kolba defleqmatör və soyuducu ilə birləşdirilib spirt distillə edilir.

Bu zaman etil spirti ilə suyun qarışığı distillə olunub qəbulediciyə toplanır. Distillatda etil spirtinin olması onun yanması, yodoform reaksiyası, oksidləşib sirkə aldehidinə çevrilməsi ilə təyin edilir. Distillatdan 200 ml yumrudıbli kolbaya töküüb, kolbanın ağzına uzun şüşə boru keçirilmiş tıxac taxılır, kolba asbestli tor üzərində qızdırılır və şüşə borudan çıxan buxar yandırılır.

Beləliklə, distillatda etil spirtinin olması təyin edilir.

§ 7.ÇOXATOMLU SPİRTLƏR

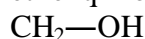
(Diollar və triollar)

Çoxatomlu spirtlər molekullarında karbohidrogen radikal ilə birləşmiş iki və daha artıq hidrosil qrupu olan üzvi maddələrdir.

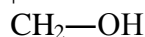
Hidrosil qrupları bir karbon atomunda olan çoxatomlu spirtlər dayanıqsızdır və asanlıqla su molekulu ayırmaqla paçalanır (Eltəkov qaydası). Karbohidrogen molekulunda iki müxtəlif karbon atomundakı hidrogen atomları hidrosil qrupu ilə əvəz olunmuşdursa, bu birləşmə ikiatomlu spirt, üçü əvəz olunmuşsa,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

İkiatomlu spirtlər. İkiatomlu doymuş spirtlərin ümumi formulu:

$C_nH_{2n}(OH)_2$ ($n \geq 2$). İkiatomlu spirtlərin ən sadə nümayəndəsi etilenqlikoldur:



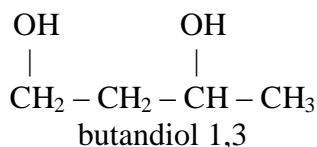
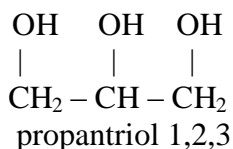
|



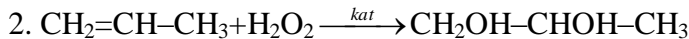
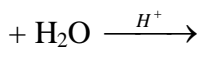
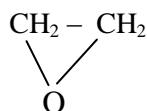
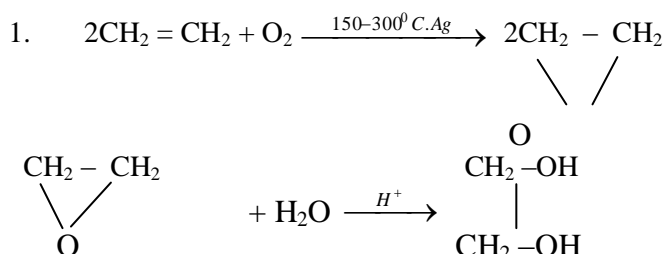
etandiol-1,2 (etilenqlikol)

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

Adlandırılması. Çoxatomlu spirtləri Beynəlxalq nomenklaturaya görə adlandırmaq üçün molekuldakı bütün hidrosil 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, hidrosil qrupları olan karbon atomlarının nömrələri qeyd olunur.



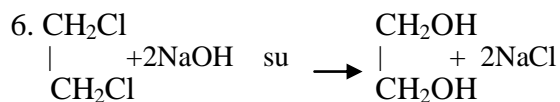
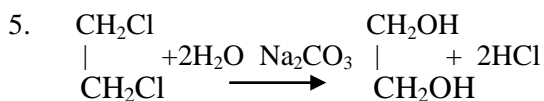
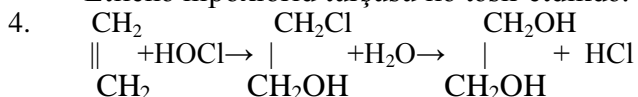
Çoxatomlu spirtlərin alınma üsulları:



Etilenə oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə:

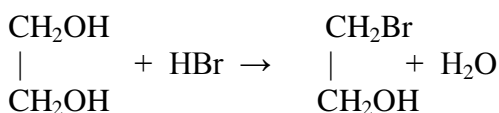
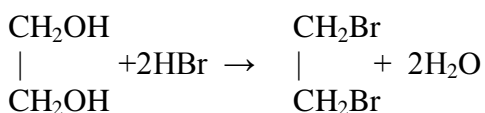
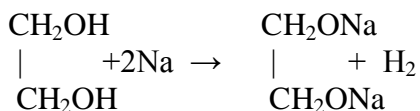


Etilenə hipoxlorid turşusu ilə təsir etdikdə:

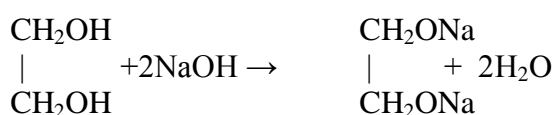
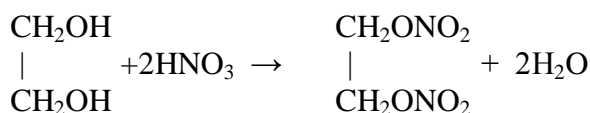
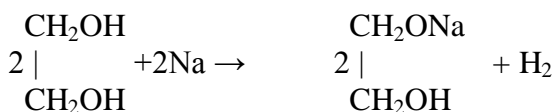


Fiziki xassələri. Etilenqlikol şərbətə bənzər, şirin dada malik, rəngsiz, iysiz, zəhərli mayedir. Etilenqlikol $197,6^\circ\text{C}$ -də qaynayır, suda, etanolda yaxşı həll olur.

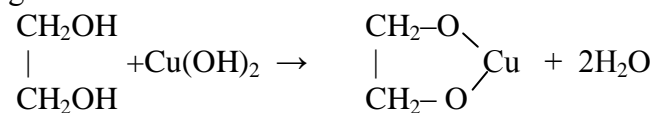
Kimyəvi xassələri. Etilenqlikolun kimyəvi xassələri biratomlu spirtlərin kimyəvi xassələrinə oxşardır.



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



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

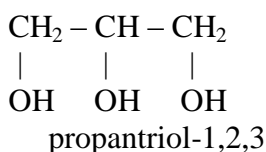


Bu, çoxatomlu spirtlərin təyini reaksiyasıdır.

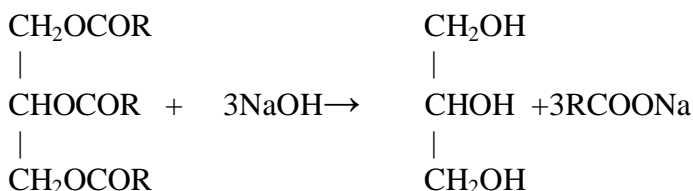
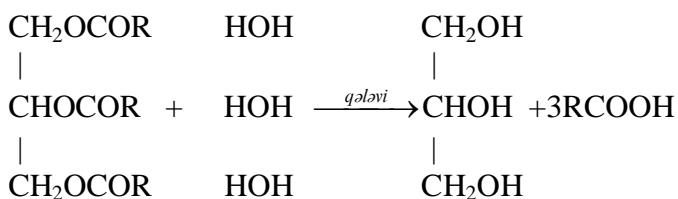
Bu reaksiya çoxatomlu spirtlərin zəif turşu xassəli olduğunu göstərir.

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

Üçatomlu spirtlər. Üçatomlu spirtlərin ümumi formulu: $C_nH_{2n-1}(OH)_3$ ($n \geq 3$). Üçatomlu spirtlərin ən sadə 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.



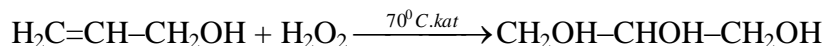
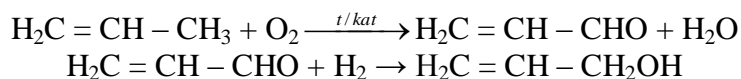
$R = C_{17}H_{33}; C_{17}H_{31}; C_{15}H_{29}$ olduqda maye yağ olur.

$R = COONa$ – bərk sabun.

$R = C_{17}H_{35}; C_{15}H_{31}$ olduqda bərk yağ olur.

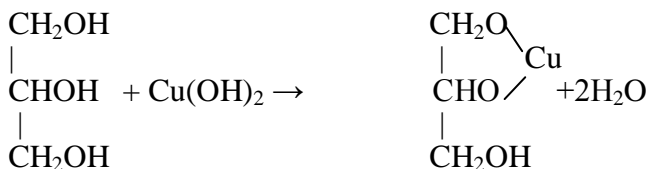
$R = COOK$ – maye sabun.

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

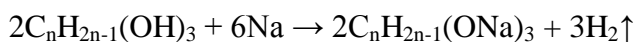


Fiziki xassələri. Qliserin şərbətəbənzər, şirin dadı malik, rəngsiz, özlü hiqroskopik mayedir. Qliserin suda yaxşı həll olur və zəhərli deyil.

Kimyəvi xassələri. Qliserin $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilə parlaq göy rəngli məhlul əmələ gətirir. Bu reaksiyadan çoxatomlu spirtləri təyin etmək üçün istifadə edilir.

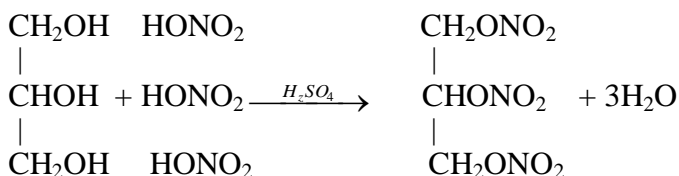


Üçatomlu doymuş spirtlərin 1 molunu artıqlaması ilə götürülmüş Na ilə reaksiyaya daxil olduqda 1,5 mol H_2 ayrılır.



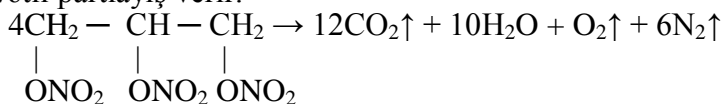
Üçatomlu spirtlərin turşuluq xassəsi və həllolması ikiatomlularından çoxdur.

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

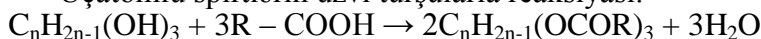


Bu birləşmənin tarixi adı trinitroqliserindir. Bu ad onun quruluşunu düzgün əks etdirmir, çünki nitrobirləşmələrdə nitroqrup ($-\text{NO}_2$) karbon atomuna oksigen atomu ilə deyil, azot atomu ilə birləşir.

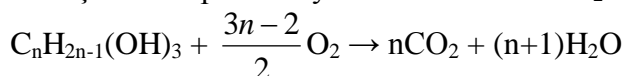
Trinitroqliserin partlayıcı maddədir. O, qızdırıldıqda və ya zərbədən qüvvətli partlayış verir.



Üçatomlu spirtlərin üzvi turşularla reaksiyası.



Üçatomlu spirtlərin yanma məhsulları CO_2 və H_2O -dur.

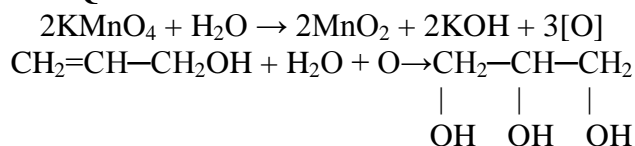


Tətbiqi. Qliserindən trinitroqliserinin, dinamitin alınmasında, ətriyatda, təbabətdə (dərini yumşaltmaq üçün), gön-dəri istehsalında, toxuculuq sənayesində istifadə olunur. Trinitroqliserinin spirtə 1%-li məhlulu təbabətdə qan damarlarını genişləndirmək üçün dərman kimi istifadə edilir. Etilenqlikola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

Laboratoriya işi № 14

ÇOXATOMLU SPİRTLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Qliserinin alınması və xassələri



Lazım olan reaktivlər və qablar: allil spirti – 10 ml, kalium-permanqanatın 2%-li məhlulu–100 ml, su–50 ml, kiçik yumrudibli kolba, damcı qıfı, metal ştativ.

İşin gedişi:

Kolbaya su və allil spirti töküüb metal ştativə bərkidilir və ağzına damcı qıfı keçirilmiş tıxac taxılır. Kalium-permanqanat məhlulunu damcı qıfına töküüb kolbadakı qarışığı çalxalamaqla üzərinə damcı-damcı əlavə edilir.

Kimyəvi reaksiyalar nəticəsində məhlulun rəngi şəffaflaşır.

Məhlulu NaCl ilə doydurduqda əmələ gələn qliserin məhlulun üzərinə yığılır: ayırıcı qıf vasitəsilə qliserini ayırmaq olar.

Təcrübə 2. Mis (II) qliseratın hazırlanması

Lazım olan reaktivlər və qablar: etilenqlikol – 2 ml, qliserin – 2 ml, silindrlər və ya sınaq şüşələri – 10 ədəd, etil spirti – 2 ml, mannit – 0,5 q, mis kuporosunun 5%-li məhlulu – 200 ml, natrium-hidroksidin 5%-li məhlulu – 200 ml.

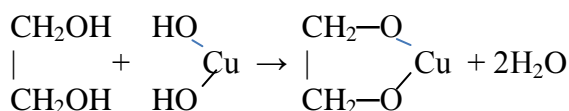
İşin gedişi:

Dörd silindr və ya sınaq şüşəsinin hər birinə 50 ml mis kuporosu məhlulu töküüb üzərinə 50 ml qələvi məhlulu əlavə edilir. Sonra dörd sınaq şüşəsinin birində etil spirti, ikincisində etilenqlikol, üçüncüdə qliserin və dördüncüdə mannitin 2 ml su ilə məhlulu hazırlanıb, hər biri ayrı-ayrılıqda içərisində mis (II) hidroksid çöküntüsü olan sınaq şüşəsinə tökülərək çalxalanır. Etilenqlikol, qliserin və mannit məhlulu əlavə edilən sınaq şüşələrindəki mis (II) hidroksid çöküntüləri həll olacaq və nəticədə tünd göy və ya bənövşəyi rəngli məhlul əmələ gələcəkdir. Bu məhlulların üzərinə duru xlorid turşusu əlavə etdikdə rəng yox olacaqdır.

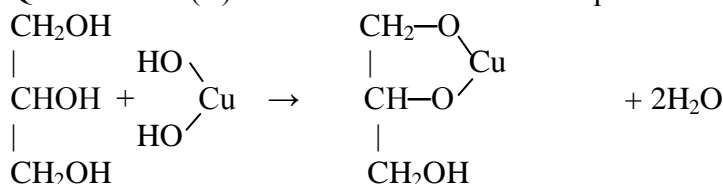
Spirtlərdə hidrosil qrupunun sayının çoxalması ilə hidrogenin ionlaşma dərəcəsi artır. Buna görə də çoxatomlu spirtlər çox zəif turşu xassəsinə malik olur. İndikator vasitəsilə çoxatomlu spirtlərin turşu xassəli olmasını təyin etmək mümkündür.

Çoxatomlu spirtlər nəinki qələvi metallar, hətta bəzi hidrokksidlərin təsirindən duzaoxşar alkoqolyatlar əmələ gətirir. Mis (II) hidrokksidin çoxatomlu spirtlərlə verdiyi alkoqolyatlar suda həll olur və göy-bənövşəti rəngli məhlul əmələ gətirir.

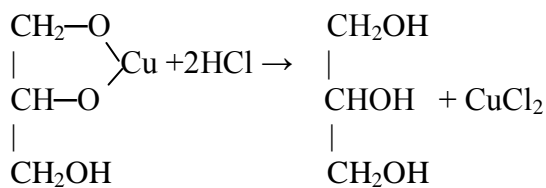
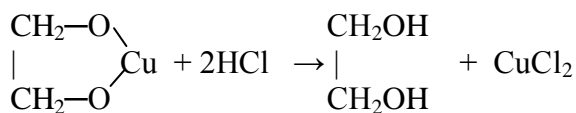
Etilenqlikolun mis (II) hidrokksidə təsirindən mis-etilenqlikolyat əmələ gəlir:



Qliserinə mis (II) hidrokksidin təsirindən mis-qliserat əmələ gəlir:



Alkoqolyatlar xlorid tutşusunun təsirindən uyğun spirtə parçalanır və mis (II) xlorid əmələ gəlir:



Altıatomlu spirt olan mannit də mis (II) hidrokksidin təsirindən mismannit alkoqolyatı əmələ gətirir.

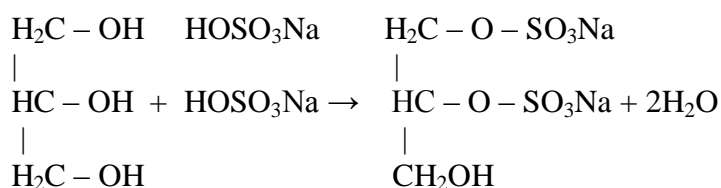
Təcrübə 3. Qliserinin akroleinə parçalanması

Lazım olan reaktivlər və qablar: qliserin – 3 ml, susuz kalium və ya natrium-bisulfat – 2 q və yaxud kalium-sulfat 5 q, qatı sulfat turşusu – 3 ml, sınaq şüşələri – 3-4 ədəd.

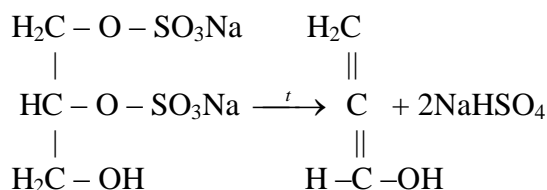
İşin gedişi:

A. Kalium və ya natrium-hidrosulfat təmiz və quru sınaq şüşəsinə tökülüb üzərinə qliserin əlavə edilərək qızdırılır. Bu zaman kəskin iy hiss olunur; bu akroleinin iyidir.

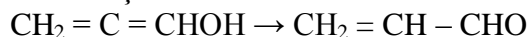
B. Hidrosulfat olmadıqda, onu təcrübə vaxtı hazırlamaq lazımdır. Bunun üçün 5 q kalium və natrium-sulfat quru sınaq şüşəsinə tökülüb üzərinə əvvəlcə 3 ml qatı sulfat turşusu və sonra 3 ml qliserin əlavə edilir və qarışdırılaraq qızdırılır. Bu vaxt akroleinin kəskin iy hiss olunur. Qliserinlə duzun qarşılıqlı təsirindən, əvvəlcə, qliserin-sulfat-natrium duzu əmələ gəlir:



Əmələ gələn birləşmə qızdırıldıqda doymamış spirt və natrium-hidrosulfata parçalanır:

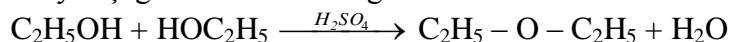


Əmələ gələn doymamış spirt – propadienol davamsızdır və dərhal akroleinə izomerləşir:



Təcrübə 4. Etil efirinin sintezi

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

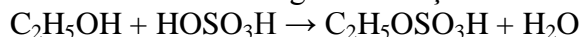


Lazım olan reaktivlər və qablar: etil spirti-80 ml, qatı sulfat turşusu-30 ml, susuz alüminium-sulfat, kalium-xloridin doymuş məhlulu 12 ml, sınaq şüşəsi, Vürs kolbası, soyuducu, damcı qıfı, ayırıcı qıf, su hamamı, metal ştativ.

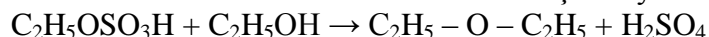
İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 5 ml etil spirti töküüb üzərinə tədricən 5 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilərək, qum hamamında 140°C-yə qədər qızdırılır. Termometrin civəli ucu qumun içində olmalıdır. Qum hamamında temperatur 140°C-yə çatdıqda qızdırmanı dayandıraraq qarışıqda çox ehtiyatla və damcı-damcı 3 ml etil spirti əlavə edilir. Bu zaman etil efirinin iy gəlir, sınaq şüşəsinin ağzına yanar çöp tutduqda efirin buxarı yanır.

Etil spirti ilə qatı sulfat turşusunu qarışdırıb qızdırdıqda bunların qarşılıqlı təsirindən etil-sulfat əmələ gəlir və su çıxır:



Qarışığa etil spirti əlavə edildikdə, 140-150°C-də etil-sulfatla qarşılıqlı təsir nəticəsində etil efiri alınır və sulfat turşusu ayrılır:



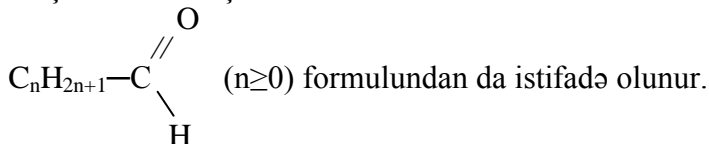
Çoxatomlu spirlərə aid çalışmalar

1. Spirlərin təsnifatı necə aparılır və onlar necə adlandırılır?
2. Spirləri sənayedə və laboratoriyada hansı üsullarla alırlar?
3. Spirlərin quruluşuna görə onların hansı kimyəvi reaksiyalara girəcəyini söyləmək olar?
4. Doymuş biratomlu spirlərin əsas kimyəvi çevrilmələri hansılardır?
5. İkiatomlu spirlər hansı üsullarla alınır?
6. İkiatomlu spirlərin kimyəvi xassələrinin xüsusiyyətləri hansılardır?
7. Qliserin sənayedə hansı üsullarla alınır?

§8. ALDEHİD VƏ KETONLAR

(Oksobirləşmələr)

Doymuş aldehid və ketonların ümumi formulu $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ – 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

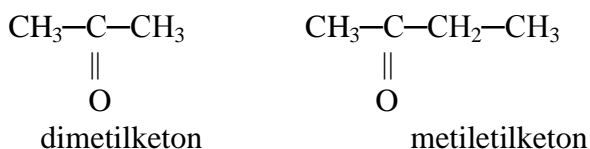
zənciri seçilir və $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ qrupundakı karbon atomundan başlayaraq

nömrələnir;

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

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

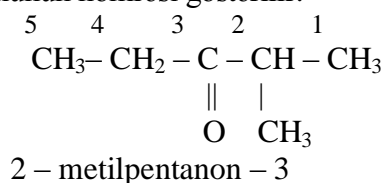
Səmərəli üsulda ketonların adları karbonil qrupuna birləşmiş radikalın adı ilə adlandırılır:



Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən ketonları adlandırmaq üçün:

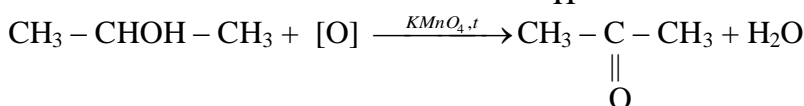
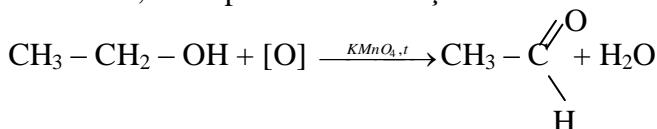
1) molekulda karbonil qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir və $>\text{C}=\text{O}$ qrupunun yaxın olduğu tərəfdən nömrələnir;

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

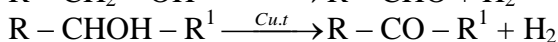
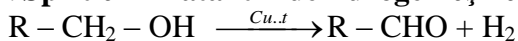


Oksobirləşmələrin alınma üsulları

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

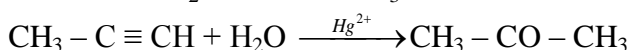
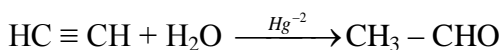


2. Spirtlərin katalitik dehidrogenləşməsi

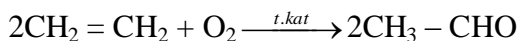
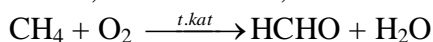


Bu üsul aldehid sözünün mənasını əks etdirir. Latınca aldehid hidrogeni çıxarılmış spirt deməkdir.

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



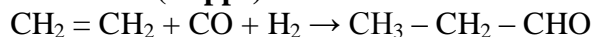
4. **Karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsi.** Bu üsulla sənayedə formaldehid, sirkə aldehydi, aseton və s. alınır:



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



6. **Oksosintez (Reppe)**

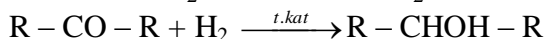
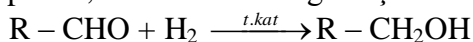


Oksobirləşmələrin fiziki xassələri. Formaldehid kəskin iyli, rəngsiz, adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, havadan bir qədər ağır qazdır. Onun suda 40%-li məhluluna formalin deyilir. Sonrakı aldehidlər maye, ali aldehidlər isə bərk maddələrdir. Aseton adi şəraitdə suda yaxşı həll olan, uçucu, kəskin iyli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

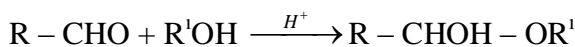
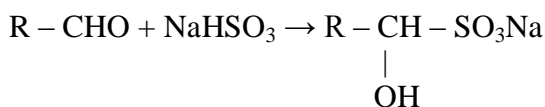
Oksobirləşmələrin kimyəvi xassələri

I. Birləşmə reaksiyaları.

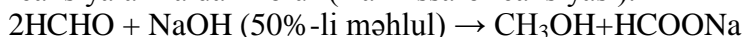
1. Aldehid və ketonlarda doymamış C=O rabitəsi olduğundan onlar birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Aldehidlərin hidrogenləşməsi zamanı birli spirtlər, ketonların hidrogenləşməsi zamanı isə ikili spirtlər alınır.



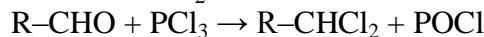
2. Aldehid və ketonlar molekulunda mütəhərrik hidrogen atomları olan bəzi maddələrlə reaksiyaya daxil olur. Bu zaman hidrogen atomu karbonil qrupundakı oksigen atomuna, molekulun qalan hissəsi isə karbonil qrupunun karbon atomuna birləşir.



3. Formaldehid və α - vəziyyətində hidrogen atomu olmayan aldehidlər qatı qələvi məhlulunun iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına daxil olur (Kannissaro reaksiyası).



II. Əvəzlənmə reaksiyaları.



III. Oksidləşmə reaksiyaları.

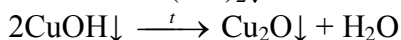
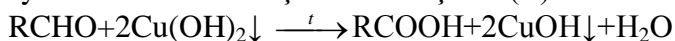
Aldehidlərdə karbonil qrupundakı karbon atomu qismən müsbət yükləndiyindən bu qrupdakı C–H rabitəsinin elektronlarını özünə doğru çəkir və aldehid qrupundakı hidrogen atomu daha fəal olur. Buna görə də aldehidlər ketonlara nisbətən oksidləşmə reaksiyasına daha asan daxil olur.

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 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ birləşməsini əmələ gətirir və onun təsiri ilə aldehid oksidləşir:

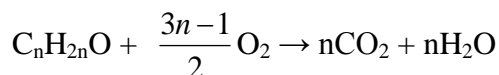
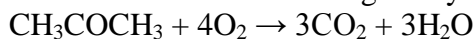


5. Aldehidləri keyfiyyətcə təyin etmək üçün istifadə olunan ikinci reaksiya aldehidlərin təzə çökdürülmüş mis (II) hidroksidlə reaksiyasıdır:

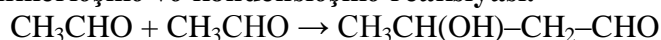


Reaksiya zamanı göy rəngli $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çöküntüsü əvvəlcə sarı rəngli CuOH çöküntüsünə, sonra isə qırmızı rəngli Cu_2O -ə çevrilir. Ketonlar Ag_2O və $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilə oksidləşmir. Bu reaksiyalar vasitəsilə aldehidləri ketonlardan fərqləndirmək olar.

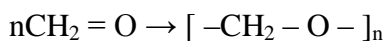
6. Aldehid və ketonlar oksigendə yanaraq CO_2 və H_2O -ya çevrilir:



IV. Polimerləşmə və kondensləşmə reaksiyası.



7. Kiçik molekul kütləli aldehidlər polimerləşmə reaksiyasına daxil olur:

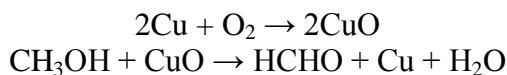


Tətbiqi: formaldehid əsasən fenolformaldehyd və karbamid qatranlarının alınmasında, dərinin aşılmasında, toxumların dezinfeksiya edilməsində istifadə olunur. Asetondan həlledici kimi lak-boya istehsalında, xloroformun, yodoformun alınmasında istifadə edirlər.

Laboratoriya işi № 15

OKSOBİRLƏŞMƏLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

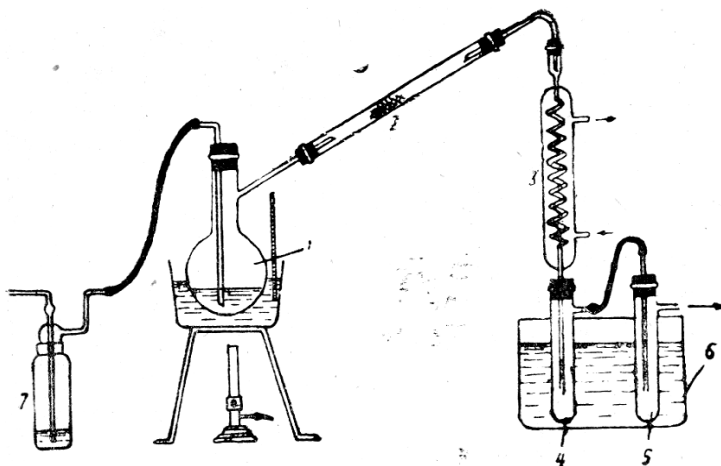
Təcrübə 1. Qarışqa aldehidinin alınması və xassələri



Lazım olan reaktivlər və qablar: metil spirti – 40 ml, qatı sulfat turşusu – 75 ml, yumrudibli kolba, odadavamlı şüşə boru, əkssoyuducu, su hamamı, şüşə ləyən, iri sınaq şüşələri, termometr, qəbuledici, mis boru – 30 sm uzunluqda.

İşin gedişi:

I mərhələ: şəkildə göstərilədiyi kimi qurğu quraşdırılır.

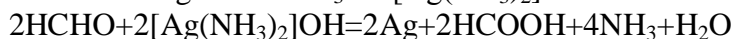
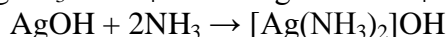
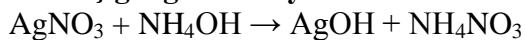


Şəkil 12. Qarışqa aldehidi və sirkə aldehidinin alınması üçün qurğu

II mərhələ: metil spirti kolbaya tökülüb su hamamında 45-48°C-yə qədər və eyni zamanda odadavamlı şüşə borunun mis lüləsi qoyulan hissəsi közərəne qədər qızdırılır. Bu müddət içərisində qazometrdən hava cərəyanı elə sürətlə buraxılmalıdır ki, mis lülə közərmiş halda qalsın və eyni zamanda su nasosu keçirilmiş kranından su buraxılmalıdır. Kolbadan spirt qurtarıqda qızdırılma dayandırılır.

Əmələ gələn formaldehid su buxarı və spirtin oksidləşməyən hissəsi ilə birlikdə qəbuledicilərə toplanır. Distillatdan bir qədər sınaq şüşəsinə töküüb formaldehidin varlığını xüsusi reaksiyalarla yoxlamalı.

Təcrübə 2. Gümüş güzgü reaksiyası

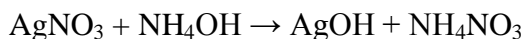


Lazım olan reaktivlər və qablar: 30 – 40%-li formalin – 5 ml, 25%-li ammonium-hidroksid məhlulu 4-5 ml, gümüş-nitratın 1- 2%-li məhlulu 10 ml, sınaq şüşəsi, termometr, stəkan.

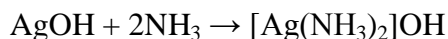
İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 5-6 ml gümüş-nitrat məhlulu töküüb üzərinə damcı-damcı ammonium-hidroksid əlavə edilir. Bu zaman əvvəlcə çöküntü əmələ gəlir; çöküntü həll olana qədər NH_4OH -ın əlavə edilməsi davam etdirilir. Çöküntü həll olduqda 10 damcıya qədər formalin əlavə edilir və sınaq şüşəsi su tökülmüş stəkanın içərisinə qoyulub 60 – 70°C-yə qədər qızdırılır. Termometr stəkandakı suyun içinə salınmalıdır. Bir azdan sınaq şüşəsinin divarlarında güzgü əmələ gəlir. Məhlula bir az NH_4OH əlavə edildikdə güzgü daha tez alınır.

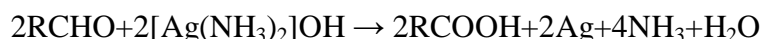
Gümüş-nitratla ammonium-hidroksidin qarşılıqlı təsirindən əvvəlcə suda yaxşı həll olan gümüş-hidroksid əmələ gəlir:



Gümüş-hidroksid ammoniyakın artıq miqdarının təsirindən suda həll olan gümüş-ammonyaka çevrilir:



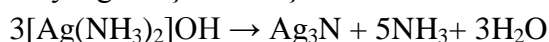
Bu kompleks birləşmə gümüş oksidinin ammoniyaklı məhlulu adlanır. Həmin kompleks birləşmənin təsirindən aldehidlər tez oksidləşib turşu əmələ gətirir və sərbəst gümüş ayrılır:



Ayrılan sərbəst gümüş şüşə qabın divarlarına yığılır və qaba baxdıqda güzgü təsiri başlayır, ona görə də bu reaksiyaya gümüş güzgü reaksiyası deyilir.

Gümüş güzgü reaksiyasını Tollens 1881-ci ildə kəşf etmişdir.

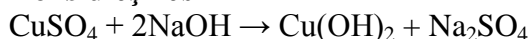
Gümüş-oksidin ammoniyaklı məhlulunu uzun müddət saxladıqda qara rəngli çöküntüyə gümüş-nitridə çevrilir:



Gümüş-nitrid, hətta silkələndikdə belə şiddətlə partlayır.

Ona görə də gümüş-oksidin ammoniyaklı məhlulu hazırlanan kimi işlədilməlidir.

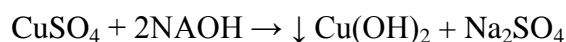
Təcrübə 3. Formaldehidin mis (II) hidrokşidlə oksidləşməsi



Lazım olan reaktivlər və qablar: formalin – 30 ml, mis kuporosunun 5%-li məhlulu – 30 ml, natrium-hidroksidin 8%-li məhlulu – 15 ml, damcı qıfı, stəkan.

İşin gedişi:

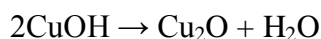
Stəkana formalin və qələvi töküüb qarışığın üzərinə damcı qıfı vasitəsilə mis kuporosu əlavə edilir. Stəkan asbestli tor üzərində qaynaya qədər qızdırılır; bu zaman məhlulun rəngi dəyişib çöküntü əmələ gəlir:



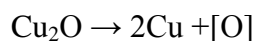
Qarışıq qızdırıldıqda mis (II) hidrokşid mis (I) hidrokşidə, suya və oksigenə parçalanır:



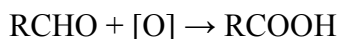
Mis (I) hidrokşid isə qırmızı rəngli mis (I) oksidə və suya parçalanır:



Mis (I) oksidi də, öz növbəsində, sərbəst misə və oksigenə parçalanır:

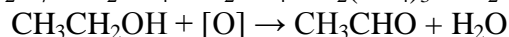


Bu reaksiyalar nəticəsində çıxan oksigen, aldehidi turşuya oksidləşdirir:



Aldehidlər reduksiyaedicidir.

Təcrübə 4. Sirkə aldehidinin alınması və xassələri



Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: etil spirti – 20 ml, kalium-bixromat – 28 q, duru sulfat turşusu – 20 ml, buz, xörək duzu. Qazaparan borusu olan sınaq şüşələri, əkssoyuducu, yumrudibli kolba, qazometr hava ilə dolu, qəbuledicilər, stəkan, metal ştativ, rezin və şüşə borular, şüşə ləyən.

İşin gedişi:

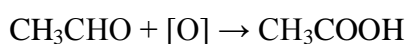
A. Qazaparan borusu olan sınaq şüşəsinə 2 q narın əzilmiş kalium-bixromat töküb, üzərinə 4 ml etil spirti əlavə edilərək şəkildə göstərilədiyi kimi qurğuya birləşdirilir. Qəbulediciyə 4 ml su tökülüb qazaparan borunun ucu qəbuledicinin dibinə qədər keçirilir və sınaq şüşəsi alovda qızdırılır. Şiddətlə qızdırıldıqda sınaq şüşəsindəki qarışıq qəbulediciyə toplanır. Qəbuledicidəki suyun həcmi iki dəfə çoxaldıqda qızdırılma dayandırılır. Qəbulediciyə toplanan distillat sirkə aldehidinin kəskin iyini verəcəkdir. Məhlulu sonrakı təcrübələr üçün saxlamaq lazımdır.

B. Vyürs kolbasına 20 q narın əzilmiş kalium-bixromat töküb, üzərinə 16 ml sulfat turşusu və 16 ml etil spirti əlavə edilir. Kolba asbestli tor üzərinə qoyulub metal ştativə bərkidilir və ağzına ikideşikli tıxac taxılır. Tıxacın bir deşiyinə soyuducu, ikincisinə isə əyri şüşə boru keçirilir.

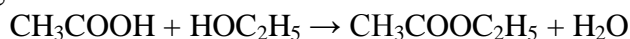
Əkssoyuducuya uzun şüşə boru keçirilir və bunun ucu isə birinci qəbulediciyə daxil edilir. Qəbuledicilər soyuducu qarışıq içərisinə qoyulmalıdır və şüşə boru yuma şüşəsinə rezin boru vasitəsilə birləşdirilməlidir.

Şəkildə göstərilədiyi kimi, qurğu hazırlandıqdan sonra kolbadakı qarışıq asbestli tor üzərində zəif qızdırılır və eyni yuma qabına qazometrdən zəif hava cərəyanı buraxılır. Yuma qabında qatı sulfat turşusu olmalıdır. İkinci qəbuledicinin qazaparan borusuna rezin boru keçirilib sorucu şkafa daxil edilir. 20 dəqiqədən sonra qızdırma dayandırılıb hava cərəyanının buraxılması 5 dəqiqə davam etdirilir. Qəbuledicilərə toplanan distillat sirkə aldehidi ilə reaksiya nəticəsində əmələ gələn aralıq məhsulların qarışığından ibarət olacaqdır.

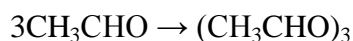
Bu məhsulların əmələ gəlməsini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

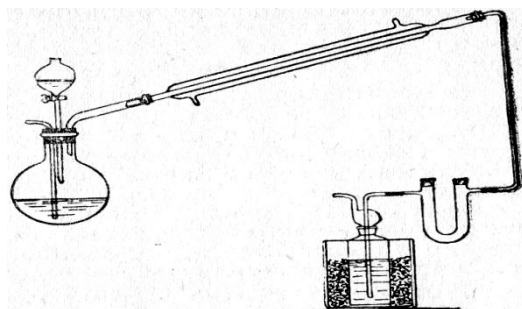


Sirkə turşusu ilə etil spirtinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində etil-asetat efiri əmələ gəlir:



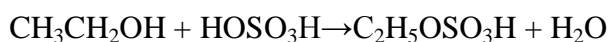
Paraldehid, sirkə aldehidinin trimerləşməsindən əmələ gəlir:





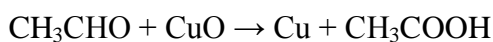
Şəkil 13. Qarışqa aldehidi və sirkə aldehidinin alınması üçün qurğu

Etil spirti ilə sulfat turşusunun qarşılıqlı təsirindən etil- sulfat əmələ gəlir:



Beləliklə, etil spirtinin oksidləşməsindən sirkə aldehidi ilə yanaşı, bir sıra aralıq məhsullar da alınır.

Təcrübə 5. Sirkə aldehidinin mis (II) oksidlə oksidləşməsi

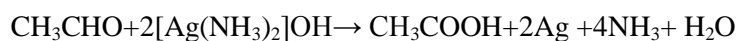


Lazım olan reaktivlər və qablar: sirkə aldehidi məhlulu 3–4 ml, mis kuporosunun 5%-li məhlul 3-4ml, natrium-hidroksidin 8%-li məhlulu 5-6 ml, sınaq şüşəsi, stəkan, ağac tutacaq.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 2 ml mis kuporosu məhlulu töküb üzərinə, yaşıl- göy çöküntü əmələ gələndə kimi, qələvi əlavə edilir; sonra qarışığa 2 ml sirkə aldehidi əlavə edib qarışdırılır və qaynayana qədər qızdırılır. Məhlulun rənginin dəyişməsi və əmələ gələn çöküntüyə əsasən reaksiyaları yazmalı.

Təcrübə 6. Sirkə aldehidinin gümüş güzgü reaksiyası



Lazım olan reaktivlər və qablar: sirkə aldehidi 5-6 ml, gümüş-nitratın 1-2%-li məhlulu 2-3 ml, ammonium-hidroksidi 5-6 ml, sınaq şüşəsi, ağac tutacaq.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 2-3 ml gümüş-nitrat məhlulu töküb üzərinə əmələ gələn çöküntü həll olana qədər ammonium-hidroksid əlavə edilir; sonra qarışığa 5-6 ml sirkə aldehidi qarışdırıb qaynayana qədər qızdırılır.

Təcrübə 7. Kalsium-asetatdan asetonun alınması

Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: susuz kalsium-asetat – 10 q, buz və su, süzgəc kağızı, odadavamlı sınaq şüşəsi 25 – 30 ml-lik, soyuducu, qəbuledici, mantar tıxac, qazaparan boru, metal ştativ, çini kasa, həvəng.

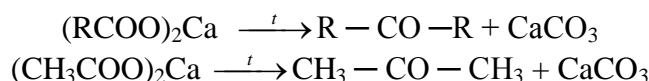
İşin gedişi:

Laboratoriyada olan kalsium-asetatdan 100 q-a qədər çini kasaya tökülüb quruducu şkafda 120°C-də bir saat qızdırılır; məhsul hələ isti ikən lazımı miqdar çəkilir, həvəngdə narın əzilir və sınaq şüşəsinə tökülərək, ağzına qazaparan şüşə boru keçirilmiş tıxac taxıb ağzı bir az aşağı olmaq şərtinə, metal ştativə bərkidilir. Qazaparan boru tıxac vasitəsilə soyuducuya birləşdirilir; soyuducunun digər ucuna alonj birləşdirilir. Alonjun ucu buzlu suya qoyulmuş və içərisində 4-5 ml soyuq su olan qəbulediciyə salınır; sınaq şüşəsinə keçirilmiş qazaparan borunun ucunu qəbuledicinin dibinə qədər salmaqla, qəbuledicini buzlu suya qoymaq da olar.

Qurğu hazırlandıqdan sonra sınaq şüşəsi qaz və ya spirt lampası vasitəsilə əvvəlcə yavaş-yavaş, sonra közərəmə qədər qızdırılır. Bu zaman kalsium-asetat kömürləşir, qaralır və parçalanır; əmələ gələn aseton qəbulediciyə toplanır. Soyuducudan asetonun damcıları qurtarıqda qızdırma dayandırılır; ikinci qayda ilə təcrübə aparıldıqda isə qəbuledicidəki mayenin həcmi iki dəfə çoxaldıqda qızdırma dayandırılır. Distillat kəskin iyli, sarı rəngli olur və su ilə isladılmış süzgəc kağızından süzül-məklə təmizlənir. Asetonu sudan ayırmaq üçün distillata, qələvi reaksiya alınacağına qədər, qurudulmuş potaş qatılır və ayırıcı qıf vasitəsilə aseton qələvi məhlulundan ayrılıb susuz potaşla qurudulur və distillə edilir. 50-60°C-də distillə olunan məhsul toplanır.

Aseton 56°C-də qaynayan, kəskin iyli, şəffaf mayedir; xüsusi çəkisi $d_4^{20}=0,9920$ -dir.

A.N.Popov 1860 – 1869-cu illərdə apardığı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən etmişdir ki, karbon turşularının, kalsium duzlarının yüksək temperaturda parçalanmasından keton əmələ gəlir. Bununla birlikdə A.N.Popov ketonların xassələrini də öyrənmişdir. Məs.,



Karbon turşularının duzlarının termik parçalanmasından aralıq məhsullar da əmələ gəlir. Asetonun özü də yüksək temperatur təsirindən parçalanır və müxtəlif məhsullar əmələ gətirir.

Oksobirləşmələrə aid çalışmalar

1. Karbonilli birləşmələrin təsnifatı və adlandırılması necədir?
2. Sənayedə və elmi-tədqiqat işlərində aldehid və ketonları hansı üsullarla alırlar?
3. Karbonilli birləşmələr üçün hansı kimyəvi reaksiyalar xarakterikdir və nə üçün?
4. Karbonilli birləşmələr hansı nukleofil birləşmə reaksiyalarına girir?
5. Aldehid və ketonların hansı kondensləşmə reaksiyaları məlumdur?
6. Aldehid və ketonların fərqli reaksiyaları hansılardır?

§9. DOYMUŞ BİRƏSASLI KARBON TURŞULARI

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

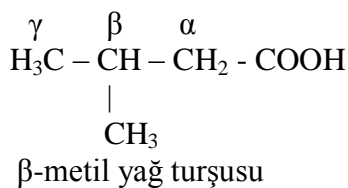
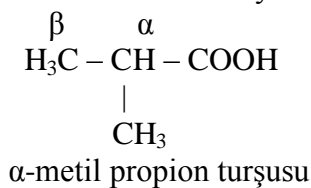
Karboksil qrupu (–COOH) karbonil (C=O) və hidroksil (–OH) qruplarından əmələ gəlmişdir. Karbon turşularından yalnız qarışıq turşusunda karboksil qrupu hidrogen atomu ilə birləşmişdir. Karboksil qrupuna birləşmiş radikalın təbiətindən asılı olaraq karbon turşuları doymuş ($C_nH_{2n+1}COOH$), doymamış ($C_nH_{2n-1}COOH$, $C_nH_{2n-3}COOH$) 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 turşuları $C_nH_{2n+1}COOH$ və ya $C_nH_{2n}O_2$ ümumi formuluna malikdir.

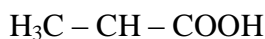
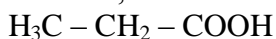
Karbon turşuları tarixi (trivial), səmərəli (rasional) və Beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırılır.

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 əlavə edilir.

Məsələn,



Metilsirkə turşusu

dimetilsirkə turşusu

Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən karbon turşularını adlandırmaq üçün:

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



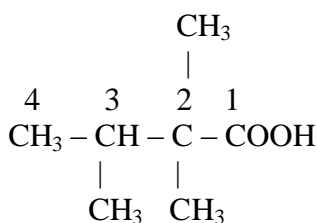
metan turşusu



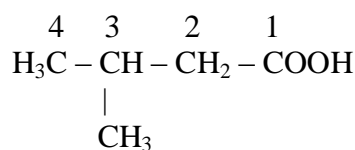
etan turşusu



propan turşusu



2,2,3-trimetilbutan turşusu



3-metilbutan turşusu

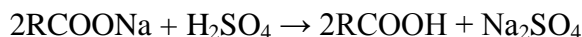
Doymuş karbon turşularının hamısının molekulundakı yalnız karboksil qrupundakı karbon atomu sp^2 , qalanları isə sp^3 hibridləşmə halındadır. Yalnız qarışqa turşusundakı karbon atomu 2, digər turşuların hamısının molekulunda 1-ci karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi 3-dür.

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

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

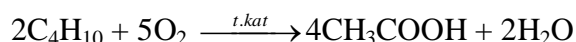
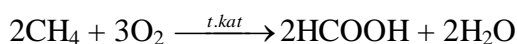
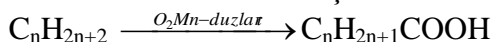
Doymuş birəsaslı karbon turşularının alınma üsulları:

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

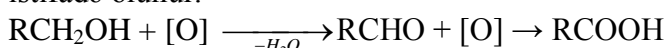


R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 və s. alkil radikalı ola bilər.

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

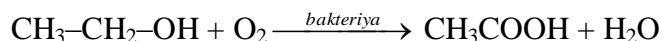


Sənayedə bu reaksiyalarda oksidləşdirici kimi havanın oksigenindən istifadə olunur.

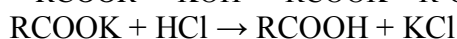


Sonuncu reaksiyada laboratoriyada oksidləşdirici kimi $KMnO_4$ və ya $K_2Cr_2O_7$ işlədilir.

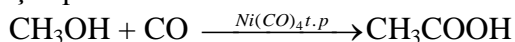
Etil spirti maya göbələyinin təsiri ilə oksidləşərək sirkə turşusuna çevrilir.



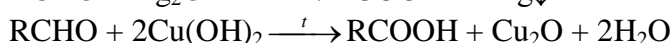
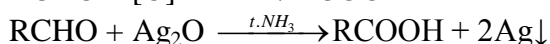
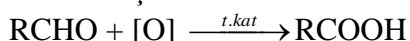
3. Mürəkkəb efirləri (a) və anhidridləri (b) hidroliz etməklə üzvi karbon turşuları almaq mümkündür.



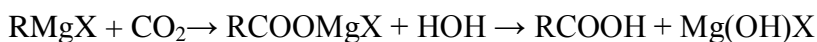
4. Oksosintez reaksiyaları. Bu reaksiyalarda müvafiq maddələrin karbon-monooksidlə yüksək təzyiqdə və temperaturda katalizator iştirakı ilə qarşılıqlı təsirindən istifadə olunur.



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



6. Metal-üzviüzvi sintez. Aktiv metal-üzviüzvi 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 qaxsımış yağın tərkibində olur. Karbon turşularının bəziləri maddələr mübadiləsi prosesində xeyli miqdarda alınır və sərf olunur. Məsələn, gün ərzində insan orqanizmində 40 q sirkə turşusu əmələ gəlir.

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

Doymuş birəsaslı karbon turşularının 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.

Doymuş birəsaslı karbon turşularının 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 elektromənfililiyi böyük olan atomlar olduqda, yaxud onların sayı çoxaldıqca turşuluq artır.

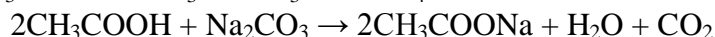
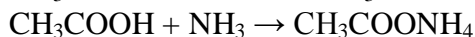
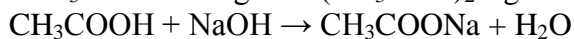
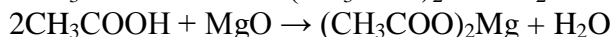
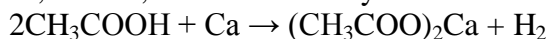


Turşuluğun miqdarı əvəzedicilərin karboksil qrupuna nəzərən yerləşməsi ilə də əlaqədardır. Belə ki, $-\text{Cl}$ atomu α, β, γ vəziyyətinə keçdikcə turşuluq azalır. Alkil radikalında elektrodonor qruplar olduqda turşuluq xassəsi azalır.



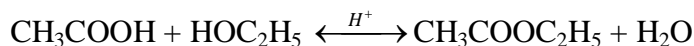
Aromatik turşular əvəzolunmamış alifatik turşulardan daha qüvvətlidir. Birəsaslı doymuş karbon turşuları qüvvətli mineral turşulardan çox zəifdir. Onlar metallarla, metal oksidlərlə, əsaslarla və zəif turşuların duzları ilə reaksiyaya girirlər.

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



II. Funksional törəmələrin alınması.

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

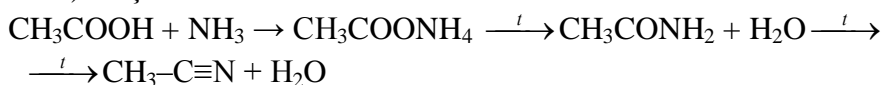


Bu reaksiya efirləşmə reaksiyası adlanır.

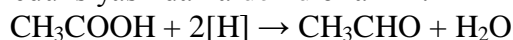
b) Xloranhidridlər belə alınır.



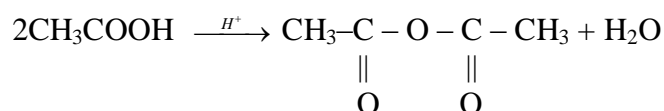
c) Turşuların amid və nitrilləri belə alınır.



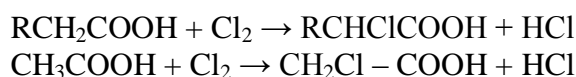
d) Turşuların reduksiyasından aldehidlər alınır.



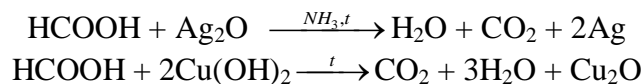
e) Dehidratlaşma. Suçəkici maddələrin təsiri ilə turşular molekullarası dehidratlaşma reaksiyasına daxil olaraq anhidrid əmələ gətirir:



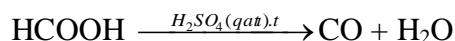
f) Halogenləşmə reaksiyası. Üzvi karbon turşularında təkə – COOH qrupu deyil, karbohidrogen radikalı da çevrilməyə məruz qala bilər. Molekulda atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsiri mövcud olduğundan –COOH qrupu ona bilavasitə birləşmiş karbon atomuna (α – karbon atomu) daha çox təsir edir. Buna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



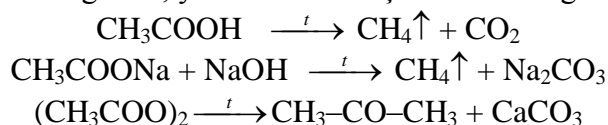
Qarışqa turşusu turşu xassəsi göstərməklə yanaşı aldehid xassəsi də göstərir.



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



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



Tətbiqi. Qarışqa turşusu – kəskin iyli suda həll olan mayedir. İlk dəfə XVII əsrdə qırmızı qarışqaları su buxarı ilə qovanda alındığı üçün bu ad verilmişdir. Sərbəst şəkildə gicitkanda olur. Qarışqa turşusu gön-dəri istehsalında 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.

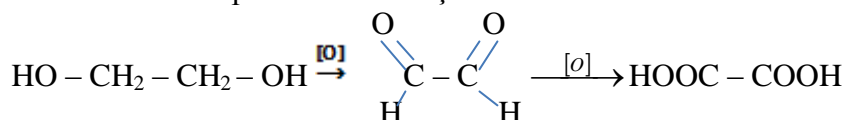
Doymuş ikiəsaslı karbon turşular. Bu turşuların molekulunda iki karboksil qrupu olduğundan bəzən onları dikarbon turşuları da adlandırırlar. Ümumi formulları C_nH_{2n}(COOH)₂ şəklindədir. Şaxələnməmiş dikarbon turşuları daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn:

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

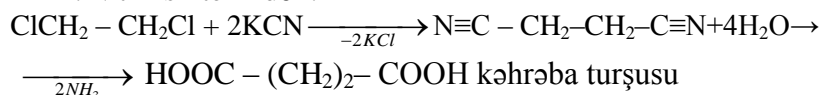
İkiəsaslı karbon turşularından oksalat turşusu daha çox turşuluq xassəsinə malikdir. Bu, iki karboksil qrupunun yanaşı yerləşməsi ilə əlaqədardır. İkiəsaslı doymuş karbon turşularını adətən trivial nomenklaturaya görə adlandırırlar.

Alınması:

1. İkiatomlu spirtlərin oksidləşməsindən:



2. Nitril sintezindən:

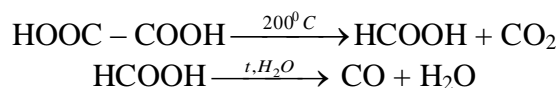


Fiziki xassələri. İkiəsaslı karbon turşuları rəngsiz bərk maddələrdir. Karbon atomlarının sayı artdıqca suda həllolmaları azalır. Tək sayda karbonu olan turşular cüt sayda karbona malik turşulara nisbətən daha yüksək həllolma qabiliyyətinə malikdirlər. Əksinə ərimə temperaturu cütsaylı karbona malik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

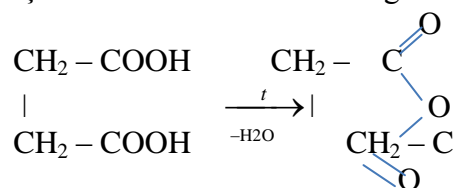
Karboksil qrupları bir-birindən uzaqlaşdıqca onların qarşılıqlı təsir qüvvəsi azalır.

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

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.



Laboratoriya işi № 16

ÜZVİ TURŞULARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Bəzi turşuların həll olması

Lazım olan reaktivlər və qablar: HCOOH, CH₃COOH, C₃H₇COOH, C₁₅H₃₁COOH, HOOC–COOH, C₁₇H₃₅COOH, metil və etil spirti, efir, NaOH və ya KOH məhlulu, sınaq şüşələri, spirt və ya qaz lampası, ağac ştativ.

İşin gedişi:

Laboratoriyada olan turşuların rəngini, iylərini və aqreقات hallarını qeyd edib hərəsindən 0,5-1 ml sınaq şüşəsinə töküüb üzərinə 4-5 ml təmiz su əlavə edərək çalxalanır və hansının həll olub-olmadığı qeyd edilir. Adi temperaturda həll olmayan turşular qaynayana kimi qızdırılır və bu qayda ilə də turşuların spirt və efirdə həll olub-olmamaları yoxlanılır.

Təcrübə 2. Asetat turşusunun alınması və xassələri



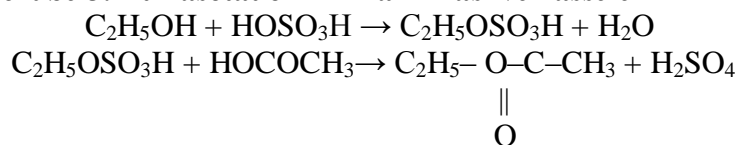
Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: etil spirti – 12 ml, kalium-bixromat – 36 q, qatı sulfat turşusu – 36ml, su – 30 ml, Vyürs kolbası – 300 ml-lik, damcı qıfı, soyuducu, alonj, həvəng, sınaq şüşələri, metal ştativ, asbestli tor.

İşin icrası:

Vyürs kolbasına narın əzilmiş kalium-bixromat töküüb ağzına damcı qıfı keçirilmiş tıxac taxılır və asbestli tor üzərində sıxıcı vasitəsilə ştativə bərkidilir. Kolbanın qazaparan borusu tıxac vasitəsilə soyuducuya keçirilir, soyuducunun ucuna alonj taxılıb, digər ucu qəbuledicinin içərisinə daxil edilir.

Kolbaya sulfat turşusu, damcı qıfına isə spirtlə suyun qarışığı tökülüb, kolba azbest tor üzərində qızdırılır. Sonra kolbadakı qarışığın üzərinə damcı qıfından damcı-damcı spirtlə suyun qarışığı əlavə edilir. Bunların qarşılıqlı təsiri nəticəsində spirt oksidləşib əvvəlcə sirkə aldehidi və bunun da oksidləşməsindən asetat turşusu əmələ gəlir ki, bu da qəbulediciyə distillə olunur.

Təcrübə 3. Etil-asetat efirinin alınması və xassələri

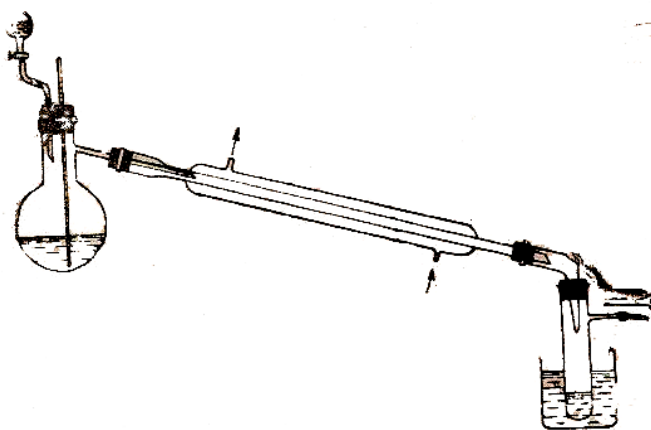


Lazım olan reaktivlər və qablar: etil spirti – 47 ml, buzlu sirkə turşusu – 32 ml, qatı sulfat turşusu – 17 ml, doymuş soda məhlulu – 100 ml, susuz natrium sulfat – 20 q, kalsium-xloridin 50%-li məhlulu – 15 ml, Vyürs kolbası – 300 ml-lik, soyuducu, ayırıcı qıf, qum hamamı, alonj, stəkan, termometr, sınaq şüşələri, metal ştativ, şüşə çubuq.

İşin gedişi:

A. Sınaq şüşəsinə 2 ml etil spirti, 2 ml buzlu sirkə turşusu töküb, üzərinə damcı-damcı 2 ml qatı sulfat turşusu əlavə edərək qarışdırılır. Qarışıq 5-6 dəqiqə qaynar suda qızdırıldıqdan sonra içərisində su olan stəkana boşaldılıb, şüşə çubuqla qarışdırılır. Dərhal etil-asetat efirinin xoş iyi hiss olunur.

B. Vyürs kolbasına 15 ml etil spirti töküb üzərinə tədricən 15 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir və daima qarışdırmaqla soyudulur. Kolba su hamamına salınıb, ştativə bərkidilir. Kolbanın ağzına damcı qıfı keçirilmiş tıxac taxılıb soyuducu ilə birləşdirilir. Soyuducunun ucuna alonj keçirilib, sonuncunun o biri tərəfi qəbulediciyə salınır və soyuducuya su buraxılır (şəkil 14).



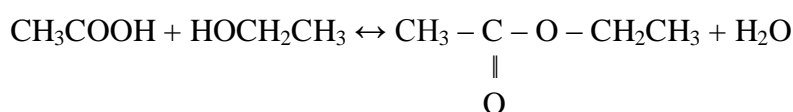
Şəkil 14. Etil-asetat efirinin alınması üçün qurğu

30 ml etil spirti ilə 30 ml buzlu sirkə turşusunun qarışığı hazırlanıb damcı qıfına tökülür. Vyürs kolbası qum hamamında 140°C -yə kimi qızdırıldıqdan sonra içərisinə, damcı qıfı vasitəsilə tədricən etil spirti ilə buzlu sirkə turşusu əlavə edilir. Damcı qıfından qarışıqın əlavə edilməsi sürəti distillənin sürətinə bərabər olmalıdır. Efirin distilləsi qurtardıqdan sonra qızdırılma dayandırılır. Distillatda efirlə birlikdə sirkə turşusu və etil spirtinin qarışığı olur.

Sirkə turşusunu qarışıqdan təmizləmək üçün distillata, qələvi mühit yaranana qədər, damcı-damcı doymuş soda məhlulu əlavə edilib neytrallaşdırılır. Bu zaman karbon qazı çıxır və qarışıq köpüklənir. Qarışıq ayırıcı qıfə tökülür, efir təbəqəsi su təbəqəsindən ayrılır və spirdən təmizlənmək üçün üzərinə 16 ml kalsium-xloridin doymuş məhlulu əlavə edilib qarışdırılır. Efir qarışıqdan ayrılıb susuz natrium-sulfat və ya maqnezium-sulfatla qurudulduqdan sonra su hamamında distillə edilir.

Təmiz etil-asetat 77-77,2⁰C-də qaynayır.

Təcrübə 4. Etil-sirkə efirinin alınması

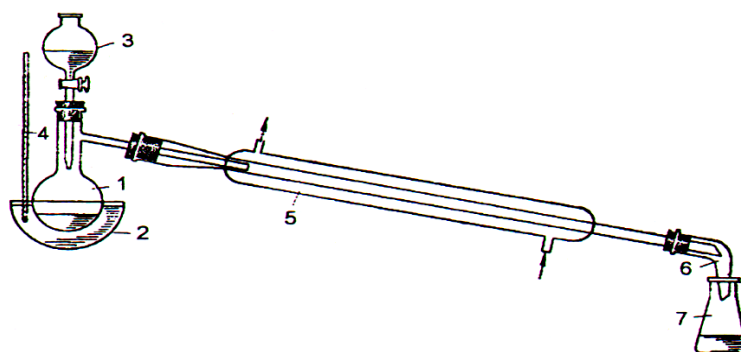


Lazım olan reaktivlər və qablar: etil spirti – 45 ml, buzlu sirkə turşusu – 40 ml, sulfat turşusu ($d_4^{20}=1,83$) – 5 ml, Vyürs kolbası – 250 ml-lik, damcı qıfı, soyuducu, distillə cihazı, ayırıcı qıf, termometr.

İşin icrası:

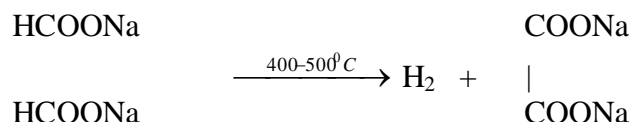
Damcı qıfı və Libix soyuducusu ilə təchiz edilmiş (şəkil 15) Vyürs kolbasına 5 ml etil spirti və 5 ml qatı sulfat turşusu tökülür və yağ hamamında 140⁰C-yə qədər qızdırılır. Sonra ehtiyatla damcı qıfından 40 ml buzlu sirkə turşusu və 40 ml spirt qarışığı elə sürətlə verilir ki, əmələ gəlmiş etilsirkə efiri distilləsi sürətinə bərabər olsun.

Reaksiya qurtardıqdan sonra qəbuledicidəki distillat ayırıcı qıfə keçirilərək sirkə turşusundan azad edilmək üçün soda məhlulu ilə yuyulur. Efir təbəqəsi ayrılır və reaksiyaya girməmiş spirdən təmizlənmək üçün doymuş kalsium-xlorid məhlulu ilə birlikdə saxlanılır. Efir təbəqəsi sudan ayrılır və susuz natrium-sulfat üzərində qurudulur.



Şəkil 15. Etil-sirkə efirinin alınması üçün qurğu

Təcrübə 5. Natrium-formiatın natrium-oksalata çevrilməsi



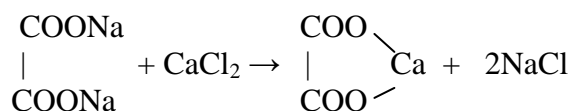
Lazım olan reaktivlər və qablar: narin əzilmiş natrium-formiat – 10 q, kalsium-xloridin 5%-li məhlulu, asetat turşusu, xlorid turşusu, iri sınaq şüşəsi, süzgəc kağızı, süzmək üçün qıf, metal ştativ.

İşin gedişi:

Təmiz və quru sınaq şüşəsinə natrium-formiat töküb metal ştativin sıxıcısına bərkidilərək şiddətli qızdırılır və sınaq şüşəsinin ağzına yanar çöp yaxınlaşdırılır; bir neçə dəqiqədən sonra qızdırılma dayandırılır; sınaq şüşəsi soyudulur və içərisinə 15 ml təmiz su tökülüb qızdırılır və sonra məhlul süzülür.

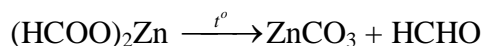
Başqa bir sınaq şüşəsində bir qədər natrium-formiat suda həll edilir. Hər iki məhlula kalsium-xlorid əlavə edilir. Filtrat olan sınaq şüşəsində, asetat turşusunda həll olmayan ağ çöküntü əmələ gəlir. Bu ağ çöküntü kalsium-oksaldır.

Filtrarda natrium-oksalat məhlulu olur və kalsium-xlorid məhlulu əlavə edildikdə kalsium-oksalat əmələ gəlir:

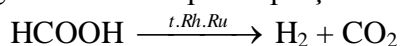


Kalsium-oksalat su və asetat turşusunda həll olmur, xlorid turşusunda isə həll olur.

İkinci sınaq şüşəsindəki məhlula kalsium-xlorid əlavə edildikdə kalsium-formiat əmələ gəlir ki, bu da suda həll olur. Qarışqa turşusunun başqa metallarla olan duzları da qızdırıldıqda müxtəlif maddələrə parçalanır; məsələn, sink-formiat qızdırıldıqda sink-karbonata və formaldehidə parçalanır:



Qarışqa turşusuna bəzi katalizatorlar (Rh, Ru) qarışdırıb qızdırdıqda hidrogen və karbon qazına parçalanır:



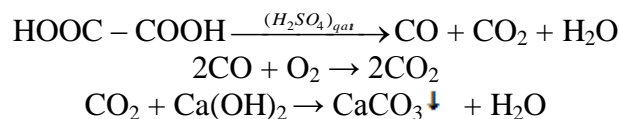
Təcrübə 6. Oksalat turşusunun sulfat turşusunun iştirakı ilə parçalanması

Lazım olan reaktivlər: kristallik oksalat turşusu, qatı sulfat turşusu, əhəng suyu.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə bir neçə oksalat turşusu kristalları atıb, üzərinə 2 damcı qatı sulfat turşusu tökülür. Sınaq şüşəsinin ağzı qazaparan boru keçirilmiş tıxacla bağlanır. Sonra sınaq şüşəsi qızdırılır. Ayrılan qaz yandırıldıqda göyümtül alovla yanır. Bundan sonra qazaparan borunun ucu əhəng suyu olan sınaq şüşəsinə keçirildikdə bulantı müşahidə olunur.

Aşağıdakı kimyəvi çevrilmələr baş vermişdir.



Təcrübə 7. Oksalat turşusunun oksidləşməsi

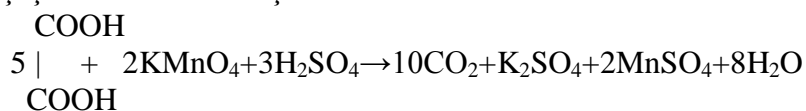
Lazım olan reaktivlər: oksalat turşusu (kristallik), 0,1 N kalium permanqanat məhlulu, 0,2 N sulfat turşusu, əhəng suyu.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə bir neçə oksalat turşusu kristalları atıb üzərinə 2 ml kalium permanqanat və 1 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Sınaq şüşəsinin ağzına qazaparan boru ilə təhziz olunmuş tıxac keçirilir. Qazaparan borunun ucu içərisində əhəng suyu olan sınaq şüşəsinə salınır. Reaksiya qarışığı qızdırılır.

Reaksiya qarışığının rəngi necə dəyişir? Əhəng suyu olan sınaq şüşəsində nə baş verir?

Oksalat turşusu digər homoloqlarından fərqli olaraq reduksiyaedici xassəyə malik olduğundan oksidləşərək karbon qazına çevrilir. Kalium permanqanat məhlulunun bənövşəyi rəngi itir. Əhəng suyu olan sınaq şüşəsində bulantı müşahidə olunur.



Karbon turşularına aid çalışmalar

1. Üzvi turşuların təsnifatı və adlanması necə aparılır?
2. Birəsaslı doymuş turşular sənayedə və laboratoriyalarda hansı üsullarla alınır?
3. Doymuş birəsaslı turşuların fiziki xassələrinin nə kimi özünə-məxsus xüsusiyyətləri vardır?
4. Turşuları spirtlərdən kəskin fərqləndirən xarakterik xassələri hansılardır?
5. Turşuların spirtlərin kimyəvi xassələrinə bənzəyən kimyəvi xassələri hansılardır?
6. Halogenli turşuların nə kimi maraqlı xüsusiyyətləri vardır?
7. Esterləşmə reaksiyasında su molekulunun oksigeninin turşu, yoxsa spirt molekulunun hesabına ayrıldığı necə sübut edilmişdir?
8. Asilləşmə reaksiyası nədir və hansı asilləşmə reagentləri vardır?
9. Optiki izomerlik nədir? İzomerlərin sayı hansı formulla hesablanır?
10. Asimmetrik karbon atomu nədir?

III FƏSİL

TƏRKİBİNDƏ AZOT ATOMU SAXLAYAN ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

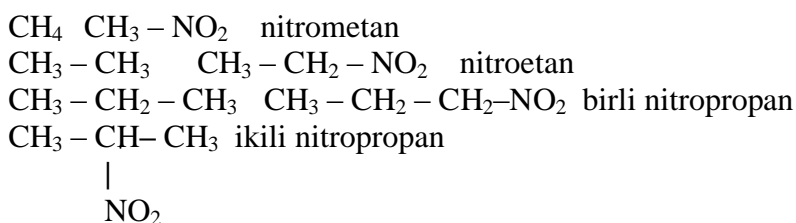
§ 10. NİTROBİRLƏŞMƏLƏR

Bu birləşmələr, əsasən nitrat turşusunun və ammoniyakın üzvi törəmələridir.

Nitrat turşusunun HO–NO₂ hidrosil 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:

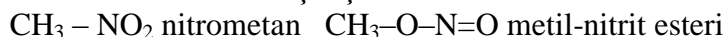
- 1) Nitrat turşusunun törəmələri, R – NO₂ nitrobirləşmələr.
- 2) Ammoniyakın törəmələri, birli R – NH₂, ikili R₂ NH və üçlü aminlər R₃N.
- 3) Hidrogen-sianid və hidrogen-izosianid turşularının törəmələri R – CN nitrillər və R – NC izonitrillər.

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



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.

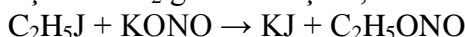


Bu birləşmələr xassəcə də bir-birindən kəskin surətdə fərqlənir. Məsələn, nitroetan 114⁰C-də qaynayan, sudan ağır, zəif badam iyli maye, etil nitrit isə 17⁰C-də qaynayan, sudan yüngül, məstedici alma iyli zəhərli qazdır. Nitroetan reduksiya olunduqda aminə C₂H₅NH₂ çevrilir. Etil-nitrit

isə həmin şəraitdə amin əmələ gətirmir, azota və spirtə çevrilir. Etil-nitrit və amilnitritin buxarları ürəkdöyünməni artırır, qan damarlarını genişləndirir və bu məqsədlə təbabətdə işlədilir.

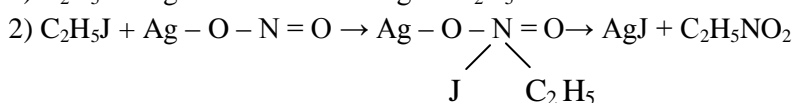
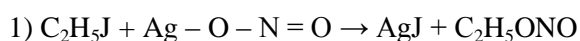
Alınma üsullar.

Bunların hər ikisi, etil-yodidə nitrit duzlarının təsiri ilə alınır. Bu zaman reaksiya üçün KNO_2 götürülmüş isə, əsasən etil-nitrit alınır:

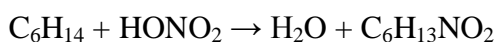


Gümüş-nitrit götürüldükdə etil-nitritlə bərabər nitroetan da alınır. Bunun səbəbini, gümüş nitritin $\text{Ag} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ və AgNO_2 kimi iki cür müxtəlif quruluşlu olması ilə izah etmək olardı ki, bunların da biri nitroetan, digəri isə etil-nitrit əmələ gətirə bilərdi. Ancaq bu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



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



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

Aromatik 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 100°C -də duru azot turşusu ilə təsir etmək lazımdır (Konovalov reaksiyası). Bu reaksiya ancaq üçlü, qismən də ikli 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.

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

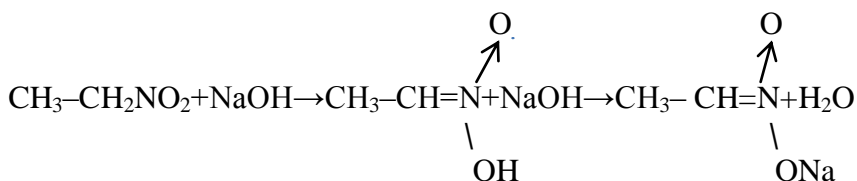
Nitrobirləşmələrin fiziki xassələri. Nitrometan 102°C -də, nitroetan 114°C -də, nitropropan 132°C -də qaynayan mayelərdir. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr daha yüksək temperaturda qaynayır.

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

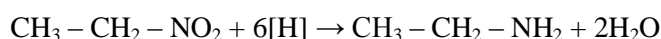
Nitrobirləşmələrin kimyəvi xassələri

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:

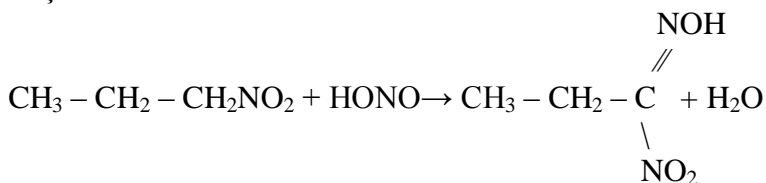


2. Nitrobirləşmələri reduksiya etdikdə birli aminlər alınır:



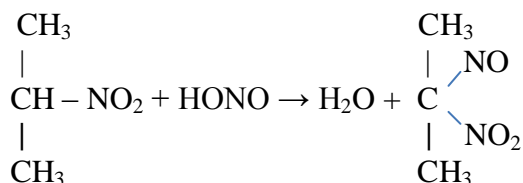
3. Birli, ikili və üçlü nitrobirləşmələrin nitrit turşusu ilə reaksiyası müxtəlif nəticələr verir:

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



Bu turşular qələvi məhlulda qırmızı rəngə boyanır.

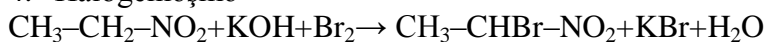
b) İkili nitrobirləşmələr nitrit turşusunun təsiri ilə psevdonitrol əmələ gətirir:



Psevdonitrol üzvi həlledicilərdə firuzə rəngli olur.

c) Üçlü nitrobirləşmələrə nitrit turşusu təsir etmir.

4. Halogenləşmə



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.

Tətbiqi. Nitrobirləşmələr həlledici kimi və bir çox sintezlər üçün işlənir. Onlardan aminlər, nitrospirtlər, hidroksilamin, üzvi turşular, xlorpikrin (CCl_3NO_2) və başqa maddələr sintez olunur. Bunlardan da partlayıcı maddələr, plastifikator və başqa faydalı kimyəvi birləşmələr almaq üçün istifadə olunur.

§ 11. AMİNLƏR

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

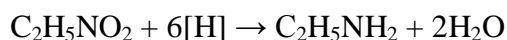


Birli aminlərdən metilamin CH_3NH_2 , etilamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, birli propilamin $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$, ikili propilamin $\text{CH}_3-\text{CHNH}_2-\text{CH}_3$ və s. göstərmək olar. Cenevrə adı ilə bunlara aminmetan, aminetan, 1-aminpropan, 2-aminpropan deyirlər.

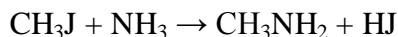
İkili və üçlü aminlər eyniradikalı (sadə ikili və ya üçlü amin) və müxtəlif-radikalı (qarışıq amin) ola bilər.

Aminlərin alınması.

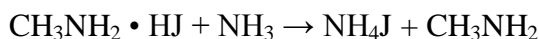
1. Nitrobirləşmələri və başqa azotlu birləşmələri reduksiya etdikdə aminlər alınır.



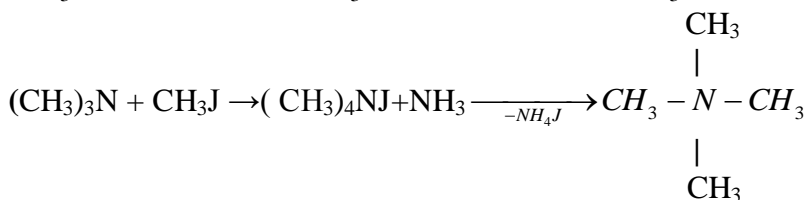
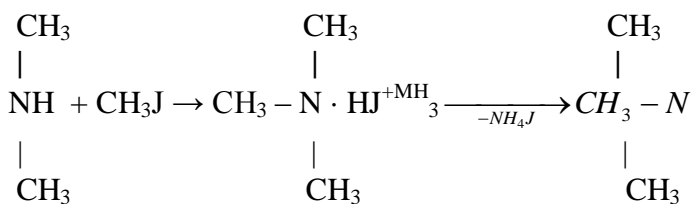
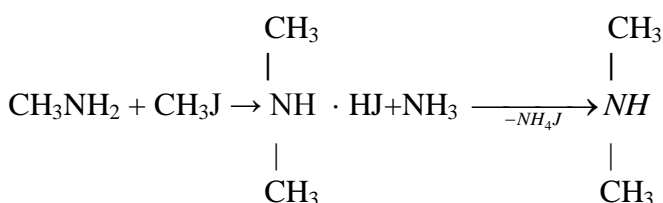
2. Alkilhalogenidlərə ammonyakla təsir etməklə də aminlər almaq olar:



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



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



Bu üsulla aminlərin alınmasına Hofman üsulu deyilir.

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

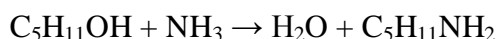


4. Aminləri almaq üçün təklif olunan ən klassik üsul izosianatların qələvilərin təsirindən parçalanmasıdır:



Vyürs tərəfindən təklif olunan bu üsulun tarixi əhəmiyyəti vardır.

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



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 molekül kütlələri artdıqca, qaynama dərəcələri yüksəlir və suda həllolma qabiliyyətləri azalır. Sadə aminlər zəif ammonyak 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

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

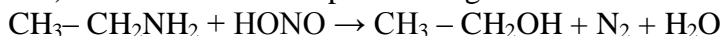


Bu duzlar suda asan həll olur. Bunların sulu məhlulları hidroliz olunur və turş reaksiya verir. Su ilə də birləşir. Əsasi xassə göstərir.

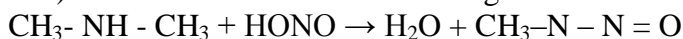
Aminlər əsaslılıq qüvvəsinə görə ammonyakdan daha qüvvətlidir. Amin molekulunda alkəllərin miqdarının artması ilə onlar daha qüvvətli əsas xassəsi kəsb edir, ikili aminlər müvafiq birli aminlərdən, üçlülər də ikililərdən qüvvətli əsas olur. Dördlü ammonium əsasları şiddətli qələvi xassəyə malik olur.

2. Aminlərə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə:

- a) birli aminlər birli spirt əmələ gətirir:



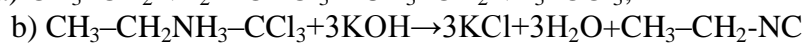
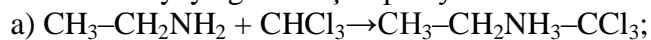
- b) ikili aminlər nitrozamin əmələ gətirir:



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

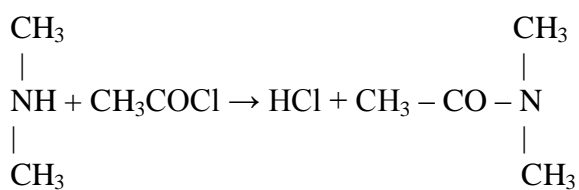
Bu reaksiya vasitəsilə birli, ikili və üçlü aminləri bir-birindən fərqləndirirlər.

3. 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 dördəvəzli ammonium törəmələrinə çevirmək olur.

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

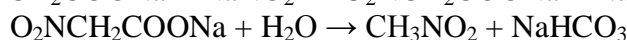
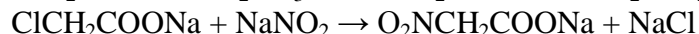
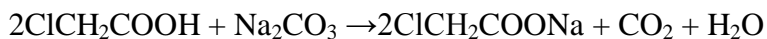


Üçlü aminlər bu reaksiyanı vermir.

Laboratoriya işi № 17

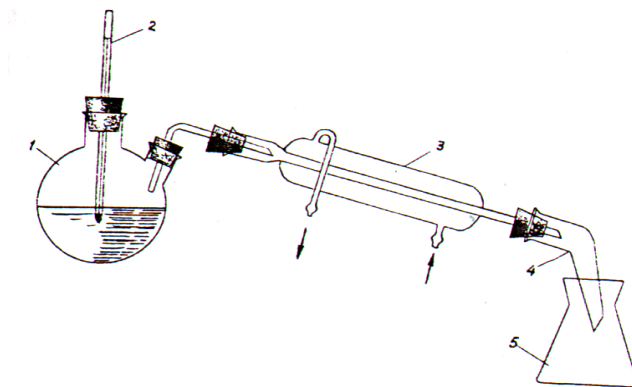
NİTROBİRLƏŞMƏLƏR VƏ AMİNLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Nitrometanın sintezi



Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar: monoxlorsirkə turşusu – 50 q, natrium-nitrit – 36 q, natrium-karbonat (susuz) – 30 q, ikiboğazlı yumrudibli kolba – 500 ml-lik, su soyuducusu, ayırıcı qıf, Vyürs kolbası – 50 ml-lik, termometr.

Nitrometanın alınması aşağıdakı göstərilən cihazda aparılır.



Şəkil 16. Nitrometanın alınması üçün qurğu

İşin gedişi:

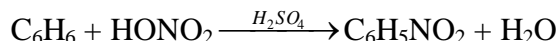
50 q monoxlorsirkə turşusu kolbaya tökülüb, 100 ml suda həll edilir və fenolftaleinə görə zəif qələvi reaksiya verənə kimi üzərinə tədricən 30 q susuz natrium-karbonat əlavə edilir. Sonra 100 ml suda 36 q natrium-nitritin həll olunmuş məhlulu tökülür və kolba asbestli tor üzərində qızdırılır. Adətən 80⁰C-də karbon qazının ilk qabarcıqları çıxan zaman qızdırılma dayandırılır. Lakin reaksiya zəif gedirsə, onda reaksiya kütləsi qızdırılmaqla temperatur 85⁰C-yə çatdırılır. Bu temperaturda nitrosirkə turşusunun natrium duzunun parçalanması elə tez baş verir ki, sonra qızdırmaq tələb olunmur. Reaksiyanın getməsindən asılı olaraq qarışıqın temperaturu öz-özünə 100⁰C-yə çatdırılır.

Alınmış distillat ayırıcı qıfa keçirilir və nitrometan ayrılır (aşağı təbəqə).

Nitrometan kalsium-xlorid üzərində qurudulur və distillə olunur. 98-101⁰C-də qaynayan fraksiya yığılır. Nitrometan rəngsiz mayedir.

Spirtdə və dietil efirində yaxşı həll olur. 100 q suda 9-10 q nitrometan həll olur. Qaynama temperaturu $101,8^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=1,381$, $n_D^{20}=1,3819$

Təcrübə 2. Nitrobenzolun alınması və xassələri



Lazım olan reaktivlər və cihazlar: benzol – 10 ml, $d_4^{20}=1,4-1,5$ olan nitrat turşusu – 10 ml, $d_4^{20}=1,84$ olan sulfat turşusu – 20 ml, 10%-li soda məhlulu – 20 ml, susuz CaCl_2 – 6-10 q, yumrudibli kolba – 150-200 ml-lik, stəkan – 200 ml-lik, kolba – 50 ml-lik, damcı qıfı, termometr, sınaq şüşələri, əkssoyuducu.

İşin gedişi:

A. İri sınaq şüşəsində 2 ml nitrat turşusu üzərinə damcı-damcı və daima qarışdırmaqla 4 ml sulfat turşusu əlavə edilir, bu zaman istilik alınarsa qarışıq olan qab soyuq su ilə xaricdən soyudulur. Sonra qarışıqın üzərinə daima qarışdırmaqla damcı-damcı 2 ml benzol əlavə edilir. Kolba qızarsa soyuq suda soyudulur. Benzolun hamısı əlavə edildikdən sonra qarışıq 20-25 dəqiqə qarışdırılır və stəkandakı $55-60^{\circ}\text{C}$ -dəki suda 30-40 dəqiqə qızdırılır. Benzolun iyi gəlmədikdə qarışıq 10-15 ml su olan başqa stəkana boşaldılıb qarışdırılır. Bu zaman nitrobenzol açıq sarı rəngli yağ damcıları şəklində suyun dibinə yığılır. Nitrobenzolun rəngini, sudan ağır olmasını, həll olmasını və iyini qeyd etməli.

B. Kolbaya 8 ml nitrat turşusu töküb üzərinə daima qarışdırmaqla və soyutmaqla az-az 16 ml sulfat turşusu əlavə edilir. Qarışıq soyuduqdan sonra daima qarışdırmaqla üzərinə yavaş-yavaş 8 ml benzol əlavə edilir. Kolba çox qızarsa su içərisində soyudulur. Benzolun hamısı əlavə edildikdən sonra kolba əkc-soyuducu ilə birləşdirilib su hamamında $55-60^{\circ}\text{C}$ -də 30-40 dəqiqə qızdırılır. Kolba qızdırılarkən qarışıq arabir çalxalanmalıdır. Benzolun hamısı nitrobenzola çevrildikdən sonra qarışıq, içərisində 250 ml soyuq su tökülmüş stəkana boşaldılıb şüşə çubuqla qarışdırılır. Ayırıcı qıf vasitəsilə alt təbəqədə olan nitrobenzol ayrılıb əvvəlcə soda məhlulu ilə, sonra təmiz su ilə 2 dəfə yuyulur və təmiz quru kolbaya tökülür. Məhsulun içərisinə bir neçə parça susuz CaCl_2 atıb hava əks-soyuducusu ilə su hamamında, süd rəngi şəffaflaşana kimi qızdırılır. Nitrobenzol şəffaflaşdıqdan sonra quru Vyürs kolbasına süzülüb, hava soyuducusu vasitəsilə distillə edilir. 204°C -yə qədər fraksiya toplandıqdan sonra qəbuledicini dəyişib $204-209^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan fraksiya yığılır ki, bu da başlıca olaraq nitrobenzoldan ibarətdir. Təmiz nitrobenzol $209-210^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır, $d_4^{20} = 1,1985$ -dir.

Təcrübə 3. Aminlərin alınması və yanması

Lazım olan reaktivlər: kristallik qələvi, etil spirti, metil yodid, asetamid, brom, metilammonium xlorid, 3%-li FeCl₃ və 5%-li CuSO₄ məhlulları.

İşin gedişi:

a) Asetamiddən metilaminin alınması:

100 ml-lik Vyürs kolbasına 1 qram asetamid, 4 ml su və 1ml brom tökülür. Qarışdırmaqla kolbaya bromun rəngi itənə qədər damcı-damcı natrium-hidroksid tökülür. Bundan sonra kolba soyudulmaqla yenidən bir o qədər natrium hidroksid tökülür. Sonra metilamin distillə qurğusunda qovulur. Metilamin qovulan sınaq şüşəsində 1-2 ml su olmalıdır. Həmin sınaq şüşəsi buzlu stəkana yerləşdirilməlidir. Qəbuledicidə mayenin həcmi 3-4 dəfə artdıqda distillə prosesi dayandırılmalıdır.

Kolbada aşağıdakı proses baş verir:

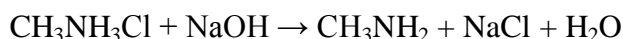


Əvvəlcə brom qələvi ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

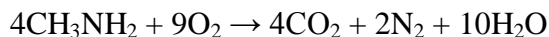


b) **Aminlərin yanması:** sınaq şüşəsinə 0,5 q metilammonium xlorid və 1 q natronlu əhəng yerləşdirilir və qarışıq qızdırılır. Sınaq şüşəsi ucu dartılmış qazaparan boru ilə təchiz olunmuş tıxacla bağlanır və alov üzərində qızdırılır. Ayrılan metilamin qazaparan borunun ucunda yandırılır.

Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

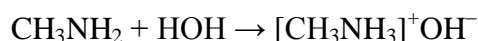


Yanma reaksiyası:

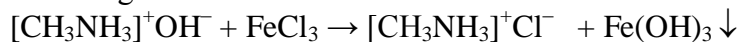


c) **Metilaminin FeCl₃ ilə qarşılıqlı təsiri:** sınaq şüşəsinə 2 ml dəmir 3-xlorid məhlulu töküb üzərinə 1 ml metilamin məhlulu əlavə edilir. Qonur çöküntünün alınması müşahidə olunur.

Metilamin məhlulu su ilə reaksiyaya girərək metil-ammonium hidroksid əmələ gətirir.



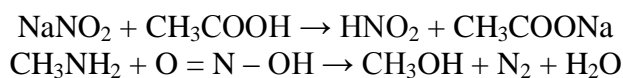
Alınan əsas FeCl_3 ilə reaksiyaya girərək qonur rəngli $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöküntüsü əmələ gətirir.



ç) **Nitrit turşusunun birli aminlərlə qarşılıqlı təsiri:** bu reaksiya birli alifatik aminlər üçün xarakterik reaksiya hesab olunur.

Sınaq şüşəsinə 1 ml metilamin töküb üzərinə 1 ml 10%-li natrium-nitrit məhlulu əlavə edilir. Reaksiya qarışığına bir neçə damcı buzlu sirkə turşusu töküldükdə azot ayrılmağa başlayır.

Baş verən kimyəvi proses aşağıdakı kimidir:



Nitrobirləşmələrə və aminlərə aid çalışmalar

1. Azot-üzvi birləşmələrin təsnifatı necə aparılır?
2. Nitrobirləşmələr sənayedə və laboratoriyada necə alınır?
3. Nitrobirləşmələrin xarakterik kimyəvi xassələri hansılardır?
4. Aminlərin nomenklaturasında hansı özünəməxsus xüsusiyyət vardır?
5. Aminləri almaq üçün tətbiq edilən əsas üsullar hansılardır?
6. Nə üçün aminlər əsasi xassəlidir?
7. Nitril və izonitrillər hansı reaksiyaların köməyi ilə alınır?
8. Hofmann reaksiyası zamanı hansı birləşmələr alınır?
9. Psevdobirləşmələr hansı birləşmələrə deyilir?

IV FƏSİL

METAL-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR VƏ ONLARIN ƏSASINDA ALINAN MADDƏLƏR

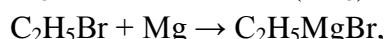
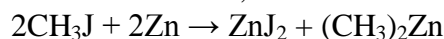
§ 12. MÜXTƏLİF METAL-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

Metal-üzvi birləşmələrdə metal atomu, vasitəsiz olaraq radikallarla birləşmişdir. Metal-üzvi birləşmələr xalis və qarışıq ola bilər. Metal bütün valentliklərini alkillərlə birləşməyə sərf etmişsə, ona xalis metal-üzvi birləşmə deyirlər. Birləşmədə metal atomu öz valentliyinin yalnız bir qismini alkillərlə, qalan valentliklərini halogen və ya turşu qalığı ilə birləşməyə sərf etmişsə, ona qarışıq metal-üzvi birləşmə deyirlər.

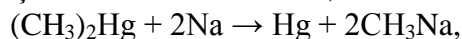
Məsələn, dimetilmaqnezium $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ xalis metal-üzvi birləşmə, metilmaqnezium-xlorid CH_3MgCl isə qarışıq metal-üzvi birləşmədir.

Metal-üzvi birləşmələri almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər:

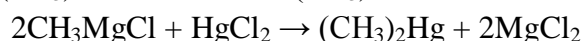
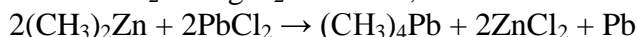
- 1) halogenalkillərə metalların təsiri;



- 2) civə-üzvi birləşmələrə metalların təsiri;



- 3) sink-üzvi birləşmələrə və ya maqneziumhalogen üzvi birləşmələrə PbCl_2 və HgCl_2 -nin təsiri;



Metal-üzvi birləşmələrin çoxu maye olub, bəziləri bərk maddələrdir. Metal-üzvi birləşmələrin çoxu (Na, K, Zn və başqa metal-üzvi birləşmələr) asan oksidləşərək, havada öz-özünə alovlanır, bəziləri isə oksidləşməyə qarşı davamlıdır (Hg). Bəziləri rütubətdə çox həssas (Mg, Zn, Na, K, Li və b.), bəziləri isə sudan qorxmur (Hg, Pb).

Civə və qurğuşun üzvi birləşmələri zəhərlidir.

Metal-üzvi birləşmələr möhkəm kimyəvi birləşmələr deyildir. Buna baxmayaraq, onları havadan, rütubətdən qorumaq şərtilə, bağlı qablarında uzun müddət saxlamaq olur. Bir çoxu parçalanmayaraq distillə oluna bilər.

Kimyəvi cəhətdən ən aktiv metal-üzvi birləşmələr, birinci qrup metalları (Na, K, Li) üzvi birləşmələri, ən passivləri isə civənin üzvi birləşmələridir. Metal-üzvi birləşmələr asanlıqla kimyəvi reaksiyalara

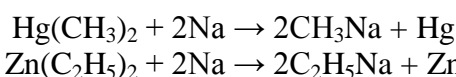
girir, bir çox başqa üzvi birləşmələrin laboratoriyalarda sintez olunması üçün işlənir.

Metal-üzvi birləşmələr üzvi kimyanın inkişafında böyük tarixi əhəmiyyətə malikdir. 1849-cu ildə Frankland metal-üzvi birləşmələri kəşf etmiş və bunların öyrənilməsi nəticəsində valentlik qanununu tapmışdır.

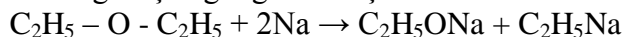
A.M.Butlerov, onun işini davam etdirən; A.M.Zaytsev, Y.Y.Vaqner və başqarı metal-üzvi birləşmələr vasitəsilə vaxtilə məlum olmayan üçlü spirtləri sintez etmiş və bununla quruluş nəzəriyyəsinin sübutu üçün yeni faktlar əldə etmişlər. Barbiye və Qrinyar (1899) maqnezium-halogen-üzvi birləşmələri kəşf etmiş və bu birləşmələrdən müxtəlif üzvi birləşmələrin sintez olunması üsullarını öyrənmişlər.

Natrium-üzvi birləşmələr

Bu birləşmələr 1858-ci ildə Vanklin tərəfindən alınmış, Şlenk və Şorığın tərəfindən mükəmməl öyrənilmişdir. Bunları civə-üzvi, sink-üzvi və maqnezium-üzvi birləşmələrə natrium metalı ilə təsir etməklə almaq olur:



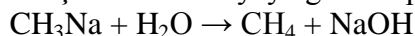
Etil efirinə müəyyən şəraitdə Na metalı ilə təsir etdikdə, etilnatriumun alındığını Şorığın gösrərmişdir.



Alkilnatrium birləşmələri həll olmayan amorf toz halında olub, qızdırdıqda ərimədən parçalanır və aşağıdakı reaksiya üzrə sərbəst natrium ayırır:

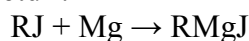


Bunlar çox asan oksidləşərək, havada partlayışla öz-özünə alovlanır və yanır. Su ilə şiddətli reaksiyaya girir və parçalanır:

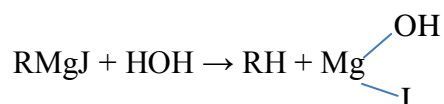


Maqnezium-üzvi birləşmələr

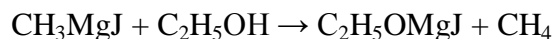
Bu birləşmələrdən yalnız qarışıq maqnezium-üzvi birləşmələr praktiki əhəmiyyətə malikdir. Bunları almaq üçün içərisində maqnezium qırıntıları olan mütləq efiri su hamamında ehtiyatla qızdırıb ona tədricən alkilyodid əlavə edirlər. Bu zaman alkilmaqneziumyodid əmələ gəlir. Reaksiyanın başlanmasını sürətləndirmək üçün qarışığa bir neçə yod kristalı əlavə etmək məsləhətdir.



Alkilyodid əvəzinə alkilbromid və alkilxlorid də götürmək olar. Bu üsulla alınan alkilmaqneziumhalogenidləri (Qrinyar reaktivi) efir məhlulu şəklində işlədirlər. Alkılmaqneziumhalogenidlərlə işlədikdə onları sudan və rütubətdən qorumaq lazımdır, çünki suyun təsirindən onlar sürətlə parçalanır:

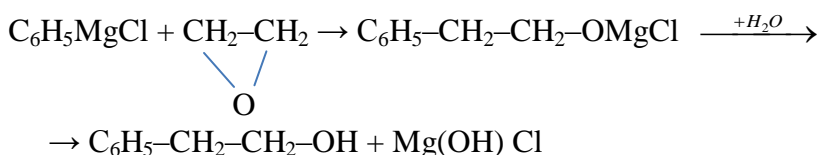


Alkılmaqneziumhalogenidlər spirt, üzvi turşu, birli, ikili aminlər və başqa aktiv hidrogeni olan birləşmələrlə reaksiyaya girərək karbohidrogen çıxarır. Onların bu xasiyyətlərindən istifadə edərək, metilmaqnezium-yodidi laboratoriyalarda aktiv hidrogeni təyin etmək üçün işlədirlər.



Qrinyar reaktivləri vasitəsilə laboratoriyalarda alına bilməyən üzvi birləşmələr çox azdır. Ancaq bu üsul ilə zavod miqyasında çox miqdarda üzvi birləşmələri almaq hələ mümkün olmamışdır. Bunun əsas səbəbi reaksiyada işlənən efirdir.

Qrinyar üsulunun istehsalatda tətbiqi haqqında P.P.Şorığın işləri diqqətəlayiqdir. P.P.Şorığın bu reaksiyanın, əsasən liqroin, ksilol və bu kimi həlledicilər vasitəsilə katalizator kimi az miqdarda efirin iştirakı ilə aparıla biləcəyini göstərmişdir. Bu üsuldan istifadə edərək, zavodlarda feniletıl spirti alırlar:



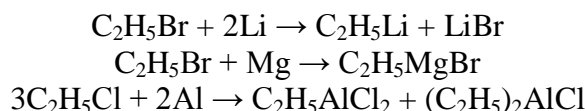
Metal-üzvi birləşmələr vasitəsilə sintezlər

Tərkibində karbon-metal (C – Me) rabitəsi olan üzvi birləşmələrə metal-üzvi birləşmələr deyilir. Bu rabitənin xassəsinə görə metal-üzvi birləşmələr iki qrupa bölünür. Birinci qrupa metal-karbon arasında σ - rabitəsi olan maddələr, ikinci qrupa isə o birləşmələr aiddir ki, onlarda metalla üzvi molekul hissəsi arasında rabitənin yaranması, metalın d-ör-tüyünün üzvi molekulun π - elektronları hesabına dolması ilə baş verir.

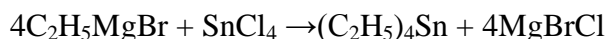
Bütün metalların birləşmələrini almağa aid universal üsul yoxdur. Lakin ümumi prinsipə məlum üsulların hamısını iki qrupa bölmək olar.

Birinci qrup C-Me rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiya üsullarını birləşdirir. İkinci qrup üsula metalların dəyişməsi reaksiyaları aiddir.

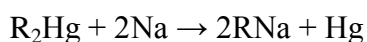
Metal-üzvi birləşmələri almaq üçün ən ümumi üsul metalların halogen törəmli birləşmələrlə (alkil- və ya arilhalogenidlərlə) qarşılıqlı təsirlə gedən reaksiyalardır. Bunlar birinci qrupa aiddir:



Bir metalın başqa metalla əvəz edilməsi ilə gedən reaksiyalar, metal-üzvi birləşmələrin alınmasında ikinci qrup reaksiyalara aiddir. Metal-üzvi birləşmələrdə metalın, başqa daha elektromənfi metalla əvəz edilməsi həmin metalhalogenidin metal-üzviüzvi birləşməyə təsirlə aparılır:



Metal-üzvi birləşmələrdə az elektromüsbət metalı daha elektromüsbət metalla əvəz etmək üçün ona daha aktiv metalla təsir etməklə aparmaq olur:



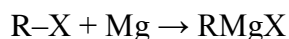
Bu üsul başlıca olaraq dövrü sistem elementlərinin birinci, ikinci və üçüncü qrup metalların birləşmələrini almaq üçün tətbiq oluna bilər.

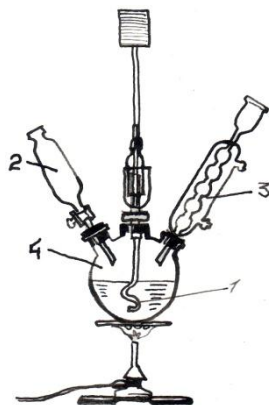
Metal-üzviüzvi birləşmələr praktiki olaraq geniş tətbiq sahələri tapmışdır. Onların arasında qiymətli katalizatorlar, antidetonatorlar, antioksidantlar və yüksəkmolekullu birləşmələr üçün stabilizatorlar, dərman preparatları vardır.

Yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə görə bir çox metal-üzvi birləşmələr üzvi sintezdə geniş tətbiq olunur. Belə ki, metal-üzvi birləşmələrin oksigen, kükürd, halogen, selen və tellurla yaxşı reaksiyagirmə qabiliyyəti əsasında spirt, tiospirt və başqa karbohidrogen törəmələrinin alınmasında tətbiq olunur.

Maqnezium-üzvi birləşmələrin alınması

Maqnezium-üzvi birləşmələr mütləq efirdə alkil- və ya arilhalogenidlərin maqnezium metalına təsir edilməsi ilə alınır. Reaksiya aşağıda göstərilmiş sxemlə gedir:



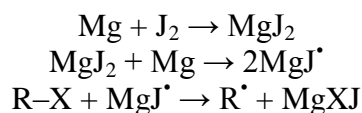


Şəkil 17. Maqnezium üzvi birləşmələrinin alınması üçün qurğu

Maqnezium üzvi birləşmələri almaq üçün kalsium-xlorid borulu əks-soyuducu, damcı qıfı, sürgülü qarışdırıcı və üçboğazlı kolbadan ibarət qurğu yığılır (şəkil 17). Sintezdə tətbiq olunan qablar diqqətlə qurudulur. Kolbaya maqnezium və efir doldurulur və damcı qıfından az miqdarda alkil- və ya arilhalogenid əlavə edilir. Adətən halogenalkillə reaksiya tez başlayır. Efir məhlulu bulanır, qızır və qaynamağa başlayır. Çoxlu miqdarda alkilhalogenid əlavə etmək olmaz, çünki reaksiya həddindən artıq çox şiddətli gedə bilər. Arilhalogenidlərin tətbiqi zamanı reaksiyanın başlanması xeyli çətin gedir. Ona görə də az miqdarda arilhalogenid əlavə edildikdən sonra reaksiya kütləsi su hamamında bir az qızdırılır.

Çox vaxt reaksiya kütləsi uzun müddət qızdırıldıqdan sonra da reaksiya getmir. Belə hallarda aktivatorlardan istifadə olunur. Aktivator kimi yod tətbiq edilir. Bəzən reaksiyanın başlanması üçün kiçik yod kristalı da kifayət edir. Maqnezium qırıntılarını az miqdar yodla 300-400°C-də qızdırmaq da olar.

Yodun katalitik təsiri onun maqneziumla qarşılıqlı reaksiyaya girərək birvalentli MgJ radikalı əmələ gətirməsi və beləliklə, karbohidrogen radikalı yaradılmasını inisiatorlaşdırması ilə izah edirlər:



Bəzi hallarda yod əvəzinə brom tətbiq edilməsi məsləhət görülür. Maqneziumu mütləq efir məhlulunda asan reaksiyaya girən alkilhalogenidlərlə də aktivləşdirmək olar. Bundan ötrü, adətən 5-8 ml efirdə 0,5 qram etil-bromid məhlulundan istifadə edilir.

Reaksiya qurtardıqdan sonra əmələ gəlmiş etil-maqnezium-bromid boşaldılır, qalmış maqnezium isə efirdə yuyulur. Beləliklə, işlənmiş maqnezium nisbətən aktiv olmayan halogenidlərlə reaksiya aparmaq üçün yararlıdır.

Nəmlik reaksiyanın başlanmasını çətinləşdirir. Mütləq efirdə butil-bromidlə maqneziumun qarşılıqlı reaksiyası 5 dəqiqə keçdikdən sonra başlayır, bir litr efirdə 208 mq su olduqda 27 dəqiqədən sonra, 520 mq və ondan artıq su olduqda isə reaksiya getmir. Efirdə və başqa reagentlərdə su izləri olduqda maqnezium-üzvi birləşmələr asan parçalanır və reaksiyanın son məhsulunun çıxımı azalır.

Maqnezium-üzvi sintezlər üçün ən geniş yayılmış həlledici mütləqləşdirilmiş dietil efiridir. Efir həm həlledici, həm də reaksiyada katalizator rolunu oynayır. Lakin o tez alışan və partlayıcı maddə olduğuna görə sənayedə tətbiqi çətinləşir.

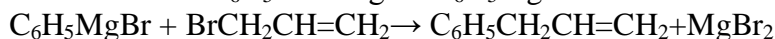
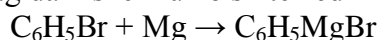
Maqnezium-üzvi birləşmələrin alınmasında həlledici kimi başqa həlledicilər də – sadə alifatik, alkilaromatik, tsiklik efirlər, karbohidrogenlər, üçlü aminlər və s. istifadə edilir.

Laboratoriya işi № 18

METAL-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Allilbenzolun alınması

Allilbenzol aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Lazım olan reaktivlər və qablar: maqnezium – 6 q, brombenzol – 39,5 q (26 ml), allilbromid – 30 q (21,6 ml), mütləq efir – 100 ml, ekstraksiya etmək üçün efir 40 ml, 250 ml-lik üçboğazlı kolba, damcı qıfı, kürəcikli soyuducu, sürgülü qarışdırıcı, kalsium-xloridli boru.

İşin gedişi:

Sürgülü mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid borulu əks-soyuducu və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya 6 qram maqnezium və yod kristalı yerləşdirilir. Sonra kolbaya maqneziumun üzəri örtülənə kimi bir az efir tökülür.

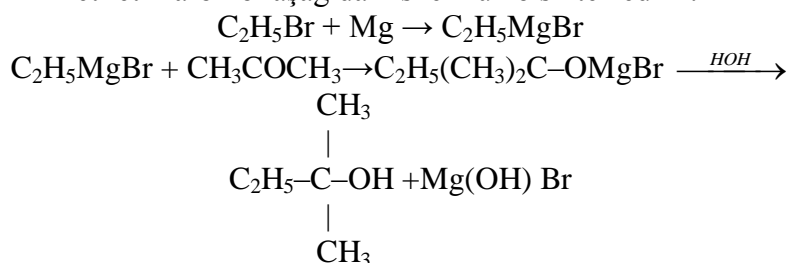
Damcı qıfına 39,5 q brombenzolun 30 ml efirdəki məhlulu doldurulur. Qarışdırıcı işə salınır və brombenzolun efir məhlulundan 5-8 ml əlavə edilir. Reaksiyanın başlanması üçün reaksiya qarışığı temperaturu 40-50⁰C olan su hamamında qızdırılır.

Reaksiya başladıqdan sonra hamam götürülür, soyuducudan 40 ml efir əlavə edilir və damcı ilə brombenzolun efir məhlulu qalığı elə sürətlə əlavə edilir ki, həzin efir qaynaması baş versin.

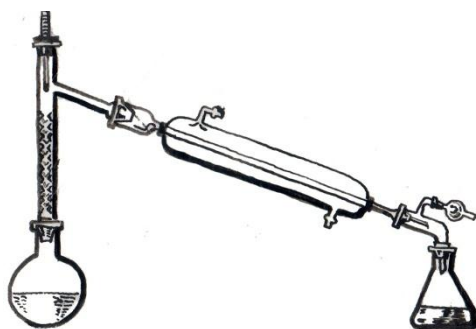
Brombenzol verilib qurtardıqdan sonra reaksiya kütləsi su hamamında maqnezium tam həll oluncaya qədər 20-30 dəqiqə qızdırılır. Alınmış fenil-maqneziumbromid buz ilə soyudulur və damcı-damcı 20 ml mütləq efirdə 30 qram allilbromid əlavə edilir. Sonra qarışıq su hamamında bir saat müddətində qızdırılır, buz ilə soyudulur və 5%-li xlorid turşusu ilə iki təbəqə əmələ gələnə qədər parçalanır. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə hər dəfə 20 ml efirlə iki dəfə ekstraksiya olunur. Efir ekstraktı əsas məhlulla birləşdirilir. Su ilə yuyulur və kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Su hamamı üzərində efir qovulduqdan sonra qalan qalıq fraksiyalaşdırılır. 156-160⁰C arasında olan fraksiya toplanır.

Təcrübə 2. Dimetiletikarbinolun sintezi

Dimetiletikarbinol aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar: maqnezium – 12 q, etilbromid – 56 q (38 ml), aseton – 29 q (36,7 ml), mütləq efir – 180 ml, ekstraksiya etmək üçün efir – 75 ml, 500 ml-lik üçboğazlı kolba, damcı qıfı, kürəcikli soyuducu, sürgülü qarışdırıcı, kalsium-xloridli boru.



Şəkil 18. Dimetiletikarbinolun sintezi üçün qurğu

İşin gedişi:

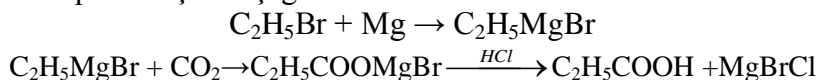
Şəkil 18-də göstəriləni kimi qurğu yığılır. Kolbaya 12 qram maqnezium və 100 ml efir əlavə edilir. Alınmış qarışıqın üzərinə damcı qıfından damcı-damcı 50 ml efirdəki 56 q etilbromidin məhlulu ehtəsurlə verilir ki, efinin şiddətli qaynaması baş verməsin.

Etilbromidin hamısı verildikdən sonra reaksiya kütləsi yenə də 15-20 dəqiqə qarışdırılır. Buz ilə soyudulur və damcı ilə 29 q aseton və 40 ml mütləq efir qarışığı əlavə edilir. Buz olan hamam götürülür. Reaksiya kütləsi su hamamında 20 dəqiqə qaynadılır, yenidən soyudulur və doymuş ammonium-xlorid məhlulu ilə parçalanır.

Efir məhlulu ayrılır, su təbəqəsi efirlə üç dəfə ekstraksiya olunur (hər dəfə də 25 ml). Efir ekstraksiyaları birləşdirilir, 5%-li soda məhlulu ilə yuyulur, potaş və ya natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su hamamında qovulur, qalan qalıq isə defleqmatorda distillə edilir. 100-105⁰C-də qaynayan fraksiya toplanır.

Təcrübə 3. Propion turşusunun alınması

Propion turşusu aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:

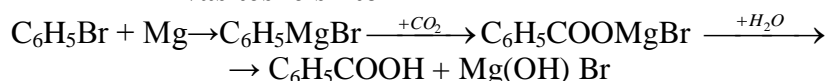


Lazım olan reaktivlər və avadanlıqlar: maqnezium – 12 q, etil-bromid – 56 q (38,6 ml), mütləq efir – 150 ml, ekstraksiya üçün efir – 10 ml, 500 ml-lik üçboğazlı kolba, damcı qıfı, kürəcikli soyuducu, sürgülü qarışdırıcı, karbon qazı birləşdirmək üçün boru, kalsium-xloridli boru.

İşin gedişi:

Etilmaqneziumbromidi, 12 q maqnezium və 150 ml mütləq efir məhlulunda 56 q etil-bromiddən, dimetiletikarbinolun alınması təcrübəsində yazıldığı kimi aparılır. Sonra damcı qıfının aşağı ucu maqnezium-üzvi birləşmə məhluluna salınır. Yuxarı ucu isə karbon qazı mənbəyi ilə birləşdirən şüşə boru ilə əvəz edilir. Yaxşı soyudulmaqla (buz və duz qarışığında) əvvəlcədən qurudulmuş karbon qazı buraxılır. Reaksiya qurtardıqdan sonra soyudulma dayandırılır. Reaksiya kütləsi 10-15 dəqiqə qarışdırılır, buz ilə yenidən soyudulur, xlorid və ya sulfat turşusu ilə parçalanır. Yuxarı efir təbəqəsi 4-5 dəfə efirlə ekstraksiya olunur (hər dəfə 20 ml), efir təbəqəsi, ekstrakt birləşdirilir, natrium və ya maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su hamamında qovulur, qalıq isə fraksiyalaşdırılır. 138-141⁰C-də qaynayan fraksiya toplanır.

Təcrübə 4. Benzoy turşusunun Qrinyar reaktivi vasitəsilə sintezi



Lazım olan reaktivlər və cihazlar: brombenzol – 11 ml, maqnezium yonqarı – 2,5 q, susuz etil efiri – 100 ml, natrium-hidroksidin 5%-li məhlulu – 50 ml, xlorid turşusunun 1:1 məhlulu – 100 ml, qatı sulfat turşusu – 60 ml, kristallik yod 2-3 parça, karbon qazı, konqo kağızı, yumrudibli kolba (yan tərəfdən borusu olmaqla, tamamilə quru) – 500 ml-lik, yuma qabları – 2 ədəd, əks-soyuducu, Libix soyuducusu, alonj, ayırıcı qıf, damcı qıfı, su hamamı, rezin və şüşə borular.

İşin gedişi:

Kolbanın ağzına damcı qıfı, yan boğaza isə əks-soyuducu keçirilir. Əks-soyuducunun ucuna kalsium-xlorid borusu taxılır.

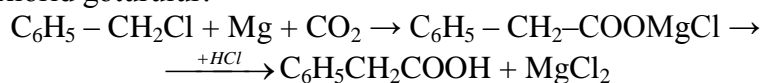
Kolbaya maqnezium yığıb üzərinə 30 ml susuz etil efiri əlavə edilir və 15 dəqiqə müddətində brom-benzolun 20 ml susuz efirdə məhlulu damcı qıfından kolbaya damcıladılır.

10-15 ml brom-benzol məhlulu əlavə edildikdən sonra reaksiya başlamazsa, kolbaya bir yod kristalı atılır və isti suda bir az qızdırılır. Kolbadakı qarışıq şiddətlə qaynadıqda isti su götürülür; lazım gələrsə kolbaya soyuq suda isladılmış əsgilə və ya soyuq su ilə soyudulur. Brom-benzolun hamısı əlavə edildikdən və efirin qaynaması dayandıqdan sonra kolba 15-20 dəqiqə su hamamında qızdırılır və sonra buzlu su ilə soyudulur.

Karbon qazı almaq üçün Kipp cihazı hazırlanır və sulfat turşusu tökülmüş iki yuma qabı ilə birləşdirilir. Kolbanın yan borusuna düz-bucaqlı şəkildə şüşə boru keçirilir; bu borunun bir ucu kolbanın dibinə qədər salınır, kənardakı ucu isə yuma qabına birləşdirilir və 0,5 saat müddətində kolbadakı qarışıqda karbon qazı buraxılır. Sonra maqnezium-üzvi kompleks birləşməni parçalamaq üçün kolbaya damcı qıfından xlorid turşusu (konqo kağızında turşu reaksiya verənə qədər) əlavə edilir. Lazım gəldikdə kolba soyudulur. Kolbadakı qarışıq ayırıcı qıfa boşaldılıb aşağı su təbəqəsi ayrılır. Üst efir təbəqəsinə natrium-hidroksid məhlulu əlavə edilib çalxalanır; bu zaman natrium-benzoat əmələ gəlir ki, bu da su məhluluna keçir; üst efir təbəqəsi ayrılır; natrium-benzoat məhlulu içərisində 200 ml su olan stəkana boşaldılıb, benzoy turşusunu ayırmaq üçün məhlula (konqo kağızı turşu reaksiya verənə qədər) xlorid turşusu əlavə edilir. Bu zaman qarışıq daima qarışdırılmalıdır. Nəticədə benzoy turşusunun kristalları ayrılır. Kristallar süzülməklə ayrılır və filtr kağızı arasında qurudulur.

Təcrübə 5. Fenilsirkə turşusunun alınması

Fenilsirkə turşusunun alınması üçün başlanğıc maddə olaraq benzil-xlorid götürülür:



Lazım olan reaktivlər və qablar: benzil-xlorid – 12,7 q (0,1 mol), metallik maqnezium yonqarı – 2,4 q, əks-soyuducu, üçboğazlı kolba, damcı qıfı, su hamamı.

İşin gedişi:

Əkssoyuducu və damcı qıfı ilə birləşdirilmiş kolbaya maqnezium yonqarı və kiçik yod kristalı tökülür, üzərinə 12,7 q benzil-xlorid və 50 ml mütləq efirdən ibarət qarışıq əlavə edilir. Kolba qaynar su hamamına salınır və damcı qıfından reaksiya qarışığı əlavə edilir, reaksiya başlayanadək (efir zəif qaynayanadək), su hamamında saxlanılır. Sonra

qarışıqın qalan hissəsi damcı-damcı elə sürətlə əlavə edilir ki, efinin qaynaması dayanmasın. Reaksiyanın tam qurtarması üçün qarışıq, maqneziumun çox hissəsi həll oluncaya qədər su hamamında qızdırılır.

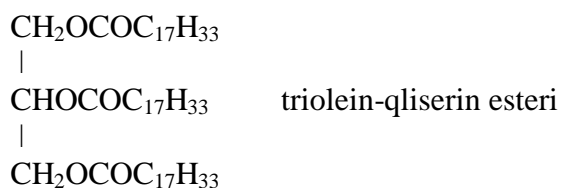
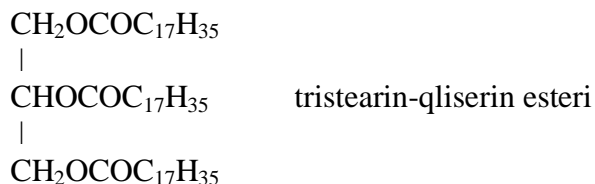
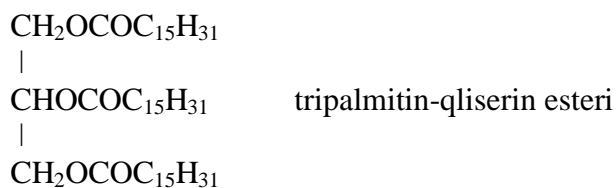
Reaksiya sona çatdıqdan sonra soyumuş məhlulə zəif sürətlə quru karbon qazı buraxılır. Reaksiya nəticəsində ayrılan istilik hesabına efin qaynamağa başlayır; efinin qaynamasının dayanması reaksiyanın qurtarmasını göstərir. Alınan məhsul buzlu su ilə soyudularaq üzərinə turş mühit alınincayadək (qırmızı konqoya görə) duru xlorid turşusu əlavə edilir, yaxşı qarışdırılır, ayırıcı qıfa keçirilərək efin təbəqəsi ayrılır. Natrium qələvisinin duru məhlulu ilə işləməklə fenilsirkə turşusu qarışıqdan çıxarılır. Fenilsirkə turşusunun çökmüş kristalları süzülür və qaynar suda yenidən kristallaşdırılır.

V FƏSİL

LİPİDLƏR

§ 13. YAĞLAR VƏ MÜRƏKKƏB EFİRLƏR YAĞLAR VƏ PIYLƏR

Yağlar və piylər əsasən üçatomlu spirt-qliserin ilə çoxkarbonlu turşuların esterləridir. Bu esterlərin çox hissəsini palmitin $C_{15}H_{31}COOH$, stearin $C_{17}H_{35}COOH$ və olein $C_{17}H_{33}COOH$ turşularının qliseridləri təşkil edir. Başqa turşuların esterləri də yağ və piylərdə çox az miqdarda rast gəlmək olar. Qliserin üçatomlu spirt olduğu üçün, yuxarıdakı birəsaslı turşuların 1, 2 və 3 molekulu ilə birləşib tam və qeyri-tam esterlər əmələ gətirə bilər. Təbii yağ və piylərdə çox nadir hallarda qeyri-tam esterlərə rast gəlinir. Bunlar aşağıdakı esterləridir.



Mənşələrinə görə yağlar və piylər iki cür ola bilər:

- 1) Heyvan yağları
- 2) Bitki yağları.

Heyvan yağları əksərən bərk, bitki yağları isə maye olur. Bütün yağ və piylər yuxarıda göstərilən üç esterin qarışığıdır. Bunlardan bitki

yağlarında triolein, heyvan yağlarında isə tripalmitin və tristearin çox olur.

Yağlar və piylər heyvanların südündən və piyin əridilməsi ilə, ya da yağlı bitkilərin toxumlarından sıxmaq və ekstraksiya vasitəsi ilə alınır.

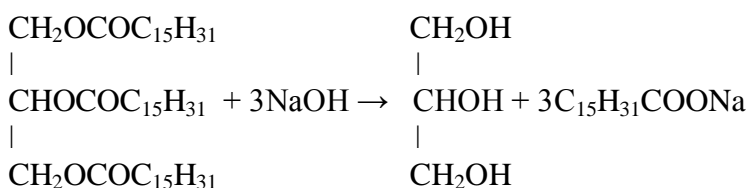
Tam mənası ilə süni yağ yoxdur. Süni yağ hesab olunan marqarin yağı bərkləşdirilmiş bitki yağlarıdır. Marqarin yağı almaq üçün pambıq və s. bitki yağlarına yaxud dəniz heyvanlarının yağları kimi azqiyətli yağlara müəyyən istilikdə nikel tozu katalizatorunun iştirakı ilə təzyiqlə altında hidrogen birləşdirilir. Bu zaman maye olan *triolein* hidrogenləşərək tristearinə çevrilir və nəticədə maye yağ bərk marqarin yağına çevrilir.

Yemək üçün hazırlanan marqarinə sonra süd, yağ və yumurta da qatılır, bəzən rənglənir və kərə yağına oxşadılır. Bu cür hazırlanan marqarin yağı ucuz başa gəlir, gec xarab olur, təbii yağlar kimi maye yağlardan daha asan həzm edilir və sabun sənayesi üçün daha yararlı olur.

Marqarin yağı əhəmiyyətli qida maddəsi olub, bədənin yağa olan ehtiyacını ödəyir və bu cəhətdən başqa təbii heyvan yağlarından heç də geri qalmır.

Marqarinin başqa mənbələrdən alınması şayiələri düzgün deyildir. Əlbəttə, kimyəvi yollarla neft məhsullarından qliserin və yağ turşularını, onlardan da yağı sintez etmək mümkündür. Ancaq bu, iqtisadi cəhətdən əlverişli deyil, çünki neft məhsullarından alınan çoxkarbonlu turşular onlardan sabun almaq üçün işlənir, bu daha əlverişlidir.

Yağlar və piylər mənsub olduqları esterlərin reaksiyalarına, o cümlədən sabunlaşma reaksiyasına qabildir. Bu məqsədlə yağ və ya piyi NaOH məhlulu ilə qaynadırlar. Nəticədə aşağıdakı tənlik ilə qliserin və yağ turşularının natrium duzu (sabun) alınır:



Sərbəst turşular almaq üçün yağları yüksək temperaturlu su buxarı və ya sulfat turşusu ilə qızdırmaq lazımdır. Bundan başqa yağların sabunlaşması üçün sulfoturşulardan və ya yağları parçalayan fermentlərdən (lipaza) istifadə etmək olar.

Yağlar və piylər qida maddəsi kimi, sabun almaq və başqa texniki məqsədlər üçün işlədilir.

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 radikalı və ya karboksikillərin olması səciyyəvidir.

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

Lipidlərin mühüm tərkib hissəsi (asil lipidlərin) olan yağ turşularının (200-dən çox) özü əsas və ya doymuş, iki qrupa bölünən ikincidərəcəli yağ turşuları (mono- və polien) və qeyri-adi yağ turşularına bölünür.

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

Neytral lipidlərə yüksək qeyri-polyar lipidlərin mürəkkəb qarışığından ibarət olan mullar 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 terpenlər 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-i 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 sair funksiyalar daşması ilə müəyyən olunur.

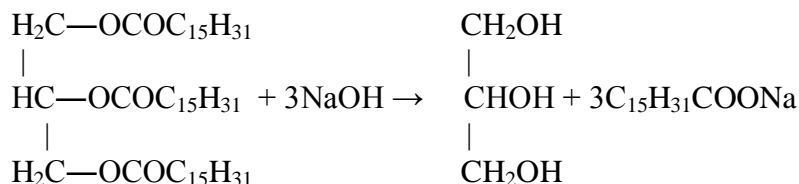
Təbiətdə geniş yayılmış trihidroksispirt (qliserol və ya qliserin) və yağ turşularının efirlərindən ibarət olan neytral lipidlərdən (onlar, adətən yağlar adlanır) triasilqliserolların kimyəvi xassələri və bioloji funksiyaları yağların tərkibinə daxil olan yağ turşularının təbiəti ilə müəyyən olunur.

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 ayrılaraq 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.

Laboratoriya işi № 19

YAĞLARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Yağların sabunlaşması



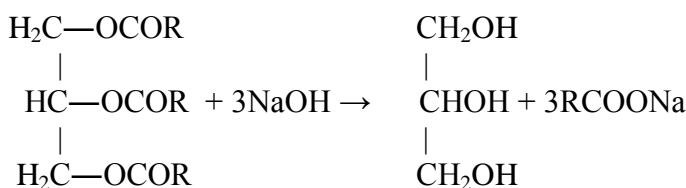
Lazım olan reaktivlər, qablar, cihazlar, vəsaitlər: hər hansı bir yağ – 5 q, qələvinin spirtdə məhlulu – 20 ml, sulfat turşusunun 10%-li məhlulu, etil efiri – 0,01 N qələvi məhlulu, natrium-hidroksidin 10%-li məhlulu, kalsium-xloridin 5%-li məhlulu, fenolftalein məhlulu, Erlenmeyer kolbası, əks-soyuducu, iri çini kasa, şüşə qıf, sınaq şüşələri, ölçü silindri.

İşin gedişi:

Texniki tərəzidə Erlenmeyer kolbasının çəkisi təyin edilir və içərisində 5 q yağ çəkilib üzərinə 20 ml qələvinin spirtli məhlulu əlavə edilir. Erlenmeyer kolbası tıxacla əks-soyuducu ilə birləşdirilib su hamamına salınır. Əks-soyuducuya su buraxılır və kolba qaynar su hamamında 30 dəqiqə qızdırılır. Kolba arabil silkəlməklə içindəki qarışıq qarışdırılır. 30 dəqiqə keçdikdən sonra tam sabunlaşma yoxlanılır. Bunun üçün pipetlə kolbadakı qarışıqdan bir neçə damcı götürüb sınaq şüşəsinə tökülür və üzərinə 5-6 ml təmiz su əlavə edilib daima qarışdırmaqla qızdırılır. Əgər damcılar suda tamamilə həll olursa və yağ damcılar görünmürsə, sabunlaşmanı qurtarmış hesab etmək olar. Əks halda Erlenmeyer kolbası bir neçə dəqiqə qızdırılır və sabunlaşmanın tam getməsi yoxlanılır. Sabunlaşma tam getdikdən sonra Erlenmeyer kolbası soyuducudan ayrılaraq içərisindəki məhsul çini kasaya boşaldılır və üzərinə 100 ml təmiz su tökülüb su hamamında qaynadılır. Bu zaman spirt buxarlaşmış qarışıqdan ayrılacaqdır. Bir azdan sonra qızdırılma dayandırılıb çini kasadakı qarışıq 10%-li sulfat turşusu ilə turşulaşdırılır. Bunun nəticəsində yağ turşuları əmələ gəlir və qarışığın üst təbəqəsinə toplanır. Çini kasadakı qarışıq isladılmış süzgəc kağızı ilə süzülür. Süzgəc kağızındakı yağ turşusunu təmiz su ilə o qədər yumaq lazımdır ki, filtratda turşunun izi qalmasın. Süzgəcdə qalan yağ turşusundan bir az sınaq şüşəsinə töküüb efirdə həll edirlər və üzərinə daima qarışdırma-qarışdırma bir neçə damcı fenolftalein qatılmış qələvinin duru məhlulunu əlavə edirlər. Yağ

turşusunun qələvini neytrallaşdırması nəticəsində məhlulun qırmızı-çəhrayı rəngi yox olub şəffaflaşır. Yağ turşusunun qalan hissəsi sınaq şüşəsinə tökülüb, üzərinə 10%-li natrium-hidroksid məhlulu əlavə edilir və çalxalanır. Yağ turşusu qələvi ilə neytrallaşaraq suda həll olan natrium sabunu əmələ gətirir. Məhlula kalsium-xlorid əlavə edildikdə suda həll olmayan kalsium duzu əmələ gəlir.

Yağların qələvi ilə sabunlaşması ümumi şəkildə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Təcrübə 2. Sabunlaşma ədədi və onun təyini

1 q yağda sərbəst və birləşmiş halda olan turşuları neytrallaşdırmaq üçün sərf olunan kalium-hidroksidin (qələvinin) milliqramlarla miqdarına *sabunlaşma* ədədi deyilir.

Sabunlaşma ədədi kalium-hidroksidin su-spirit məhlulunun yağ təsiri zamanı sərf olunan qələvi məhlulunun miqdarı ilə təyin edilir. Yağların tərkibində molekul kütləsi az olan tutşular nə qədər çox olarsa, sabunlaşma ədədi də bir o qədər artıq olur.

Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: KOH-ın spirtə 0,5 N məhlulu – 50 ml, xlorid turşusunun 0,5 N məhlulu, fenolftalein məhlulu, 4-5 q hər hansı bir yağ, tutumu 250 ml olan Erlenmeyer kolbası, əks-soyuducu, büret, su hamamı.

İşin gedişi:

Təcrübədən əvvəl kalium-hidroksidin spirtə 0,5N məhlulunun və xlorid turşusunun 0,5 N məhlulunun titri təyin edilir.

Analitik tərəzidə Erlenmeyer kolbasında 2 q yağ çəkib üzərinə büret ilə titri təyin edilmiş 0,5N KOH-ın spirtə məhlulu əlavə edilir. Erlenmeyer kolbası su hamamına salınıb əks-soyuducu ilə birləşdirilir və soyuducuya su buraxılır. Kolbanı arabitə silməklə qaynar su hamamında bir saata kimi qızdırırlar. Sabunlaşma qurtardıqdan sonra kolba soyuducudan ayrılıb hələ qarışıq isti ikən 0,5N xlorid turşusu məhlulu ilə titrlənir.

Təcrübə 3.

Yağların ətraflı öyrənilməsi, onların bir sıra xassələrilə bərabər, sabitlərinin də öyrənilməsini tələb edir. Yağlar ərimə temperaturu, donma temperaturu, refraksiya və s. ilə bərabər, mühüm kimyəvi sabitlərə də malikdir. Ona görə də yağların bir sıra kimyəvi sabitlərinin öyrənilməsi çox vacibdir.

A. Turşuluq ədədi və ya yağların turşuluğu

Bir qram yağın tərkibindəki sərbəst yağ turşularının neytrallaşmasına lazım olan qələvinin (KOH) milliqramlarla miqdarına turşuluq ədədi deyilir. Turşuluq əbədi bitki yağlarında heyvani yağlara nisbətən daha çox olur və bitkidə heyvan orqanizminə nisbətən daha çox dəyişəndir.

İşin gedişi:

Təmiz quru kolbaya (və ya stəkana) 3-5 qr yağ tökülür. Üzərinə 30 ml (əvvəlcədən neytrallaşdırılmış) efir və spirt qarışığı (bərabərhəcmli qarışıq) və 1-2 damla fenolftalein töküüb həll edirlər. Buretədən 0,1 normal KOH-ın spirtdə məhlulu ilə çəhrayı rəng alınana qədər titrlənib aşağıdakı tənlik üzrə turşuluq ədədi hesablanır:

$$x = \frac{a \cdot 5.6T}{H}$$

Burada: a - 0,1 N titrlənməyə sərf olan KOH ml-lə;

H – yağın miqdarı qr-la;

T – KOH-ın düzəliş əmsalı;

5,6 – 1 ml 0,1 N KOH-da olan qələvinin miqdarı mq-la (və ya KOH-ın titri).

B. Sabunlaşma ədədi

Bir qram yağın tərkibində sərbəst və birləşmiş halda olan bütün yağ turşularının neytrallaşmasına sərf olunan qələvinin (KOH) milliqramlarla miqdarına sabunlaşma ədədi deyilir.

İşin gedişi:

Təmiz quru iki kolba götürülür. Birinci kolbada 2 q-a qədər yağ götürülür. Üzərinə 25 ml 0,5N KOH (spirtə məhlulu), ikinci kolbaya isə

yağ əvəzinə o qədər (2ml) təmiz su alıb (kontrol), hər iki kolba havasoyuducusu ilə birləşdirilib qaynar su hamamında bir saata qədər sabunlaşma aparılır. Damcı sınağından istifadə edərək sabunlaşmanın tamamlığı müəyyən edilir. Sonra kolbaların hərəsinə 1-2 damla indikator (fenolftalein) əlavə edib HCl-un 0,5 N məhlulu ilə rəng dəyişilənə qədər titrlənib aşağıdakı tənlik üzrə sabunlaşma ədədi hesablanır:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 28.055 \cdot T}{H}$$

Burada: a–kontrola (suya) sərf olunan HCl-un miqdarı ml-lə;
 b–0,5 N HCl-un əsas təcrübəyə (yağa) sərf olunan miqdarı, ml-lə;
 H – yağın miqdarı, qr-la;
 T – HCl-un düzəliş əmsalı;
 28,05 5ml – 0,5 N KOH-a uyğun gələn HCl-un mq-la miqdarı.

C. Efir ədədi

Bir qram yağın tərkibində birləşmiş halda olan yağ turşularının neytrallaşmasına sərf olunan qələvinin (KOH) milliqramlarla miqdarına efir ədədi deyilir. Bu sabiti əməli surətdə təyin etməyə ehtiyac yoxdur. Çünki efir ədədi yağın sabunlaşma ədəmindən turşuluq ədədinin çıxılma fərqidir və bu yolla da hesablanıla bilər.

Təcrübə 4.Yağların bixromat üsulu ilə təyini

Bu üsul, turş mühitdə kalium-bixromatın iştirakilə yağın karbon qazı və suya qədər oksidləşməsinə əsaslanır.

Lazım olan reaktivlər: Oksidləşdirici qarışıq 25 ml təmiz suda 5 q AgNO₃ həll edib onu 50 ml suda həll olmuş 5q K₂Cr₂O₇ ilə qarışdırır, əmələ gələn çöküntü sentrifüqalanır və təkrar yuyulur. Alınan pastanı 500 ml qatı H₂SO₄-də həll edib oksidləşdirici olaraq işlədilir, 10%-li KJ, 0,1N Na₂S₂O₃, 1%-li nişasta.

İşin gedişi:

Tərkibindəki yağın miqdarını təyin etmək üçün müəyyən miqdar 20-40 mq sınaq çəkisi götürülür. Xırda kolbada üzərinə 110-112 ml oksidləşdirici əlavə edib 1-1,5 saat müddətində ekstraksiya aparılır. Sonra ekstrakt süzülür və 5 ml efir ilə yuyulub ekstrakta əlavə edilir, efir isə su hamamında tamamilə buxarlandırılır. Əsasən yağdan ibarət olan qalığın üzərinə 10 ml oksidləşdirici qarışıq (1) əlavə edib 100⁰C olan qalığın üzərinə 10 ml oksidləşdirici qarışıq (oksidləşmək üçün qarışıq 1) alınır.

Sonra hər iki qabdakı maddə (ekstrakt) soyudulur və hərəsi ayrılıqda 50 ml-ik kolbaya keçirilir. Hər iki kolbaya hərəsinə 30 ml 10%-li KJ məhlulu əlavə edilir. 1-2 damcı nişasta (indikator) əlavə edib ayrılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilə titrlənir.

Yağlara aid çalışmalar

1. Lipidlərin əsas xassələri hansılardır?
2. Akrolein və Belye sınaqlarını nə üçün tətbiq edirlər?
3. Emulsiya məhsulları nədir və hansı emulqatorları tanıyırsınız?
4. Yağ ədədləri hansılardır və onların təyini necə aparılır?
5. Yağların miqdarca təyini nəyə əsaslanır?
6. Eyni turşu qalığı olan yağın 89 qramının hidrolizi zamanı 85,2 q doymuş birəsaslı karbon turşusu alınmışsa, bu turşunun formulunu müəyyən edin.
7. Tərkibində eyni sayda karbon atomu olan doymuş birəsaslı karbon turşusu ilə doymuş biratomlu spirtdən 5,8 q mürəkkəb efir və 0,9 q su alınmışdır. Turşu və spirtin formullarını müəyyən edin.

VI FƏSİL

QARIŞIQ FUNKSIYALI ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

§ 14. OKSİTURŞULAR

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.

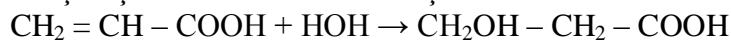
Bu oksitürşulara birəsaslı ikiatomlu oksitürşular deyilir.

Birəsaslı ikiatomlu oksitürşuları almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edilir:

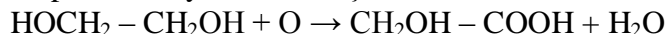
1) halogentürşulara əsaslar və ya su ilə təsir edilir:



2) doymamış turşulara su molekulu birləşdirilir:

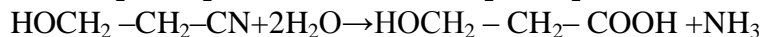
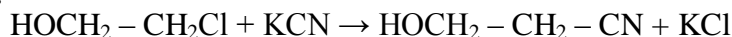


3) ikiatomlu spirtlər ehtiyatla oksidləşdirilir:

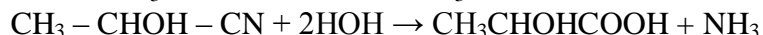
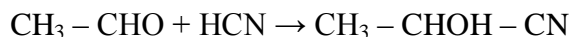


4) xlorhidrinlərə KCN ilə təsir edilir və alınan nitril

sabunlaşdırılır:



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

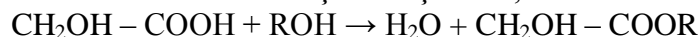


Oksitürşuların xassələri. Sadə oksitürşular qatı maye və ya bərk maddələr olub, suda yaxşı həll olurlar. Bunlar müvafiq doymuş birəsaslı turşulardan daha qüvvətli turşulardır.

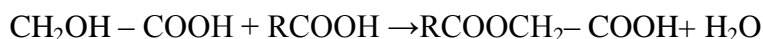
Oksitürşularda hidroksil və karboksil qrupları bir-birindən uzaqlaşdıqca, onların turşuluq qüvvələri zəifləyir.

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

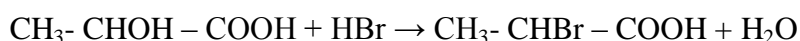
Məsələn, oksisirkə turşusu həm spirtlə, həm də turşu ilə reaksiyaya girir və iki cür ester əmələ gətirir. Bunlardan birində, yəni alkilqlikol esterinin alınmasında oksisirkə turşusu turşu kimi,



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

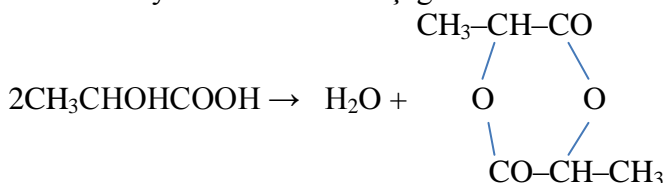


Hidrogenhalogenid turşusu ilə təsir etdikdə, oksiturşunun yalnız hidroksil qrupu halogenlə əvəz olunur:

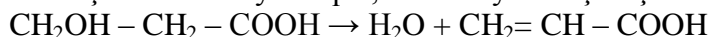


Bu reaksiyalardan başqa α , β , γ - oksiturşuların hər birinə məxsus xüsusi reaksiyalar da vardır ki, bu reaksiyalardan da suçıxma reaksiyalarını göstərmək olar.

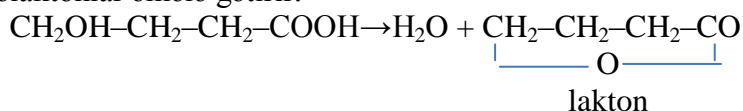
α - oksiturşuları qızdırdıqda onların iki molekulundan asanlıqla su molekulu ayrılır və nəticədə aşağıdakı tənlik üzrə tsiklik laktidlər alınır:



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 birləşmələklər əmələ gətirir.

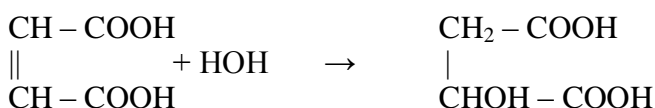
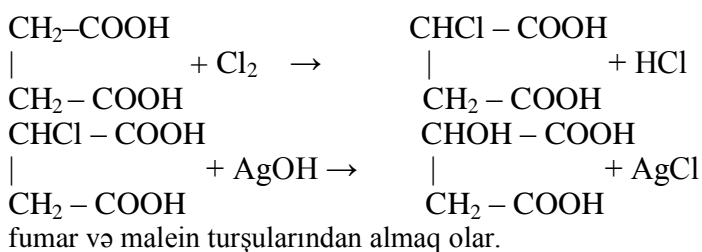


İkiəsəslı üçatomlu oksiturşular

Tərkibində iki karboksil və üç hidroksil qrupu olan turşulara ikiəsəslı üçatomlu oksiturşular deyilir. 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 əhəmiyyətliəsi alma turşusudur. Alma turşusunun d, l və r izomerləri vardır.

Bunlardan r alma turşusunu:
kəhrəba turşusundan



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. 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 istifadə olunur.

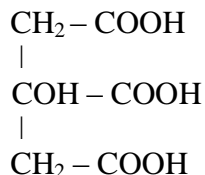
d-alma turşusu təbiətdə rast gəlmir. Onu r-alma turşusundan alırlar.

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) olacağı gözləniləndir. Ancaq çaxır turşusu molekulunda müəyyən dərəcədə simmetriklilik olduğu üçün onun 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.

Üçəsəslı dördatomlu oksiturşular

Bu turşulardan oksitrikarballil və ya limon turşusunu qeyd etmək olar:



Bitkilər aləmində çox yayılan bu turşu bir çox meyvələrdən, xüsusən sitrus meyvələrindən (limon, portağal, naringi) alınır. Bundan başqa limon turşusunu texnikada şəkəri xüsusi bakteriyalarla qıvcırtmaq yolu ilə də almaq mümkündür.

Azərbaycanda limon turşusu almaq üçün cırdan istifadə olunur. Cırdan narı əzir və şirəsini əhəng horrası ilə emal edib, kalsium-sitrat alırlar. Sonra kalsium-sitratı sulfat turşusu ilə parçalayır və limon turşusuna çevirirlər.

§15. KARBOHİDRATLAR (Sulu karbonlar)

1. Karbohidratların təsnifatı: Bitki və heyvan orqanizmlərində olan üzvi birləşmələrdən bir qrupu da karbohidratlardır. Bunlara *sulu karbonlar* və ya *qlüsidlər* də deyilir.

Karbohidratlar heyvanlarda az (quru maddənin 2%-i qədər), bitkilərdə isə çox (quru maddənin 80%-i qədər) olur. Karbohidratlar əsas üç elementdən: karbon, oksigen və hidrogenə ibarətdir. Bu elementlər molekullarda 1:2:1 nisbətində, yəni hər bir karbon atomu iki hidrogen və bir oksigen atomu (CH_2O) ilə birləşir. Bu formuladan belə güman etmək olar ki, hər karbon atomuna bir su molekulu uyğun gəlir. Odur ki, triozalar $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ və ya $\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, tetrozalar $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, yaxud $\text{C}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ şəklində də yazıla bilər. Ona görə də, bu qrup birləşmələrə sulu karbonlar adı verilmişdir. Bu ad isə tam düzgün deyil. Çünki başqa üzvi birləşmələr də vardır ki, onların molekulyar tərkibləri yuxarıda göstərilən qaydaya uyğun gəlir, amma karbohidrat deyildir. Bunlara misal sirkə turşusunu (CH_3COOH), süd turşusunu ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) və s.-ni qeyd etmək olar. Ancaq sulu karbon adı elmdə çoxdan işlədildiyindən ondan hazırda da istifadə edilir.

Karbohidratların tərkibindəki karbon atomlarının sayının sonuna “*oza*” şəkilçisi əlavə etdikdə maddənin tərkibində iki karbon atomu olduqda “*bioza*”, üçdə *trioza*, dördə *tetroza*, beşdə *pentoz*, altıda *heksoza*, çox sayda isə *polioza* adlanır.

Karbohidratlar təbiətdə ən çox yayılmış üzvi birləşmələrdir. Bunların mürəkkəb formalarına daha çox rast gəlinir. Yalnız sellüloza təbiətdə olan bütün üzvi maddələrin yarısından çoxunu təşkil edir. Mürəkkəb karbohidratlar (sellüloza, nişasta, qlükogen, inulin, pentozanlar və s.) monosaxaridlərin bioloji polimerləridir.

Karbohidratlar mühüm bioloji vəzifə daşıyır. Belə ki, onlar vacib energetik material, ehtiyat qida maddəsi, sementləşdirici maddə sayılır. Bütün canlılar, əsasən bunların oksidləşməsindən alınan enerji hesabına fəaliyyət göstərir. Bu birləşmələr bitkilərdə istinad toxuması, insan və heyvanlarda müdafiə, habelə antikoagulyant, antifriz və sürtkü materialı funksiyasını yerinə yetirir. Zəhərli maddələri zərərsizləşdirir. Nuklein

turşularının, aromatik aminturşuların biosintezində, hüceyrələrin bir-birilə və xarici mühitlə əlaqəsinin yaranmasında, qan qruplarının spesifikliyində iştirak edir.

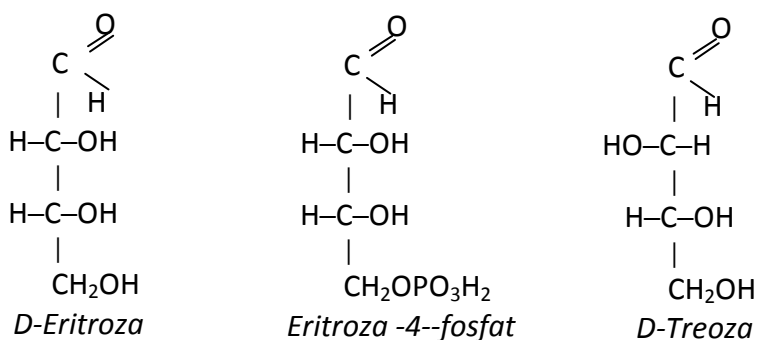
Karbohidratlar tərkiblərinə görə 3 qrupa: monosaxaridlərə, oliqosaxaridlərə və polisaxaridlərə bölünür.

2.Monosaxaridlər, quruluşu: monosaxaridlər bəsit şəkərlərə, monoza, tərkibində ikidən yeddiyə qədər karbon atomu saxlayan karbohidratlar: bioza, trioza, tetроза, pentoza, heksoza və heptozalara aiddir.

Monosaxaridlər tərkibindəki funksional qruplara görə iki yerə: aldozalara və ketozalara ayrılır. Aldozlar tərkibində aldehid qrupu saxlayan ketozalar isə keton qrupu saxlayan monosaxaridlərdir. Bunların fosfat turşusu, pirofosfat turşusu, aminturşular, sirkə turşusu və bir sıra qeyri turşularla əmələ gətirdikləri mürəkkəb efirləri bioloji cəhətdən çox əhəmiyyətlidir.

Triozalar. Triozalar ($C_3H_6O_3$) tərkibində üç karbon atomu saxlamaqla aldehid və keton formalarında olur. Aldotriozalara qliserin aldehidi və ketotriozalara-dioksiaseton misal göstərilə bilər.

Tetrozalar. Tetrozalar ($C_4H_8O_4$) tərkibində dörd karbon atomu saxlayan monosaxaridlərdir. Onların nümayəndələrindən eritroza və treozanı qeyd etmək olar. Eritroza aldotetrozalardandır. Buna insan, heyvan və bitkilərdə fosfat turşusunun efiri (eritroza 4-fosfat) şəklində fotosintez prosesinin və karbohidratların mübadiləsinin aralıq məhsulu kimi təsadüf edilir.

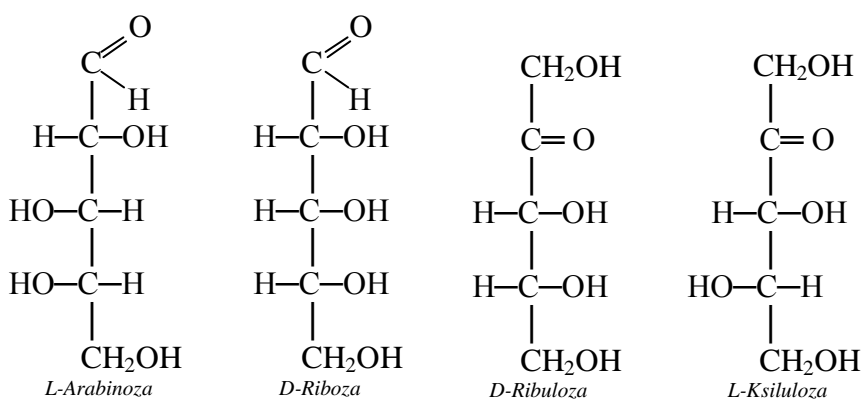


Pentozalar. Pentozalar ($C_5H_{10}O_5$) tərkibində beş karbon atomu saxlayan monosaxaridlərdir. Bunlar da aldopentozalara və ketopentozalara bölünür. Sonunculara pentulozalar da deyilir. Bu da keton qrupu saxlayan monosaxaridlərdə “oza” şəkilçisinin “uloza” ilə əvəz edilməsindən yaranır.

Aldopentozaların nümayəndələrindən arabinozanı, ribozanı, dezoksiribozanı, ksilozanı və s.-ni göstərmək olar.

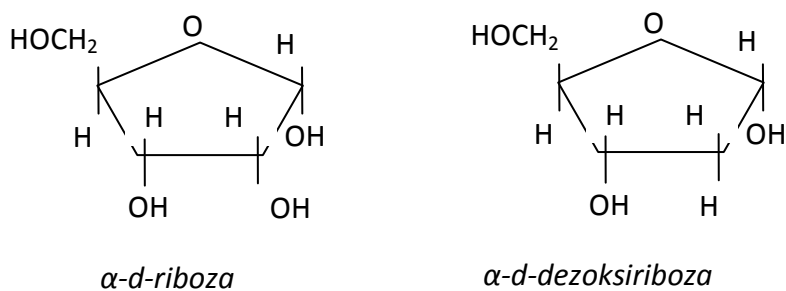
Molekul formullarına görə *d*-riboza, *d*-ksiloza və *l*-arabinoza birbirindən fərqlənir. Dezoksiribozaya ikinci karbon atomuna birləşən hidroksil qrupu hidrogen atomu ilə əvəz edilmiş riboza kimi baxmaq olar.

Pentozaların keto-formalarına ribuloza, ksiluloza və digərləri aiddir.



Aldo-və ketopentozalarda heksozalarda olduğu kimi asiklik və tsiklik formalarda müvafiq proyeksiya və konformasiyalarda təsadüf edilir.

Pentozalar sərbəst və birləşmiş formalarda ən çox bitkilərdə və nisbətən az hallarda insanda, heyvanlarda (riboza, dezoksiriboza) rast gəlinir.

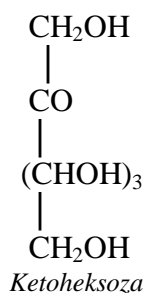
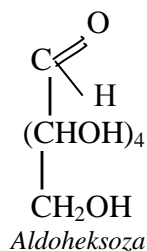


Arabinoza polisaxaridlərdən olan arabanların, ksiloza ksilanların tərkibini təşkil edir.

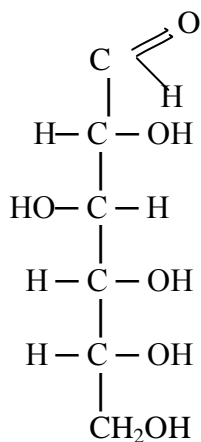
Monosaxaridlərin bioloji cəhətdən çox əhəmiyyətli heksozalar və pentozalardır.

Heksozalar - (C₆H₁₂O₆) tərkibində altı karbon atomu saxlayan monosaxaridlərdir. Onlar tərkibində olan funksional qruplara görə aldeheksozalar və ketoheksozalara bölünür.

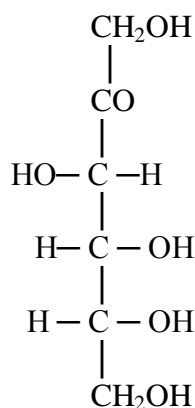
Aldeheksozalar tərkiblərində aldehid qrupu saxlayan və ketoheksozalar isə keton qrupu saxlayan monozalardır.



Aldeheksozlara qlükoza, mannoza və qalaktoza, ketoheksozalara isə fruktoza aiddir. Bunlar həm açıq, həm də qapalı zəncirli siklik birləşmələr şəklində olur. Qlükozanın və fruktozanın açıq forması aşağıdakı kimidir:



Qlükozanın açıq və ya aldehid forması

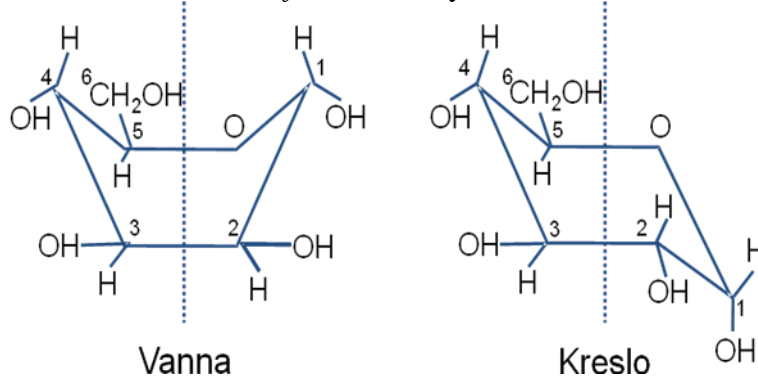


Fruktozanın açıq və ya keto forması

Qlükoza və fruktozanın, eləcə də başqa monosaxaridlərin açıq formaları Fişer proyeksiyası da adlanır. Heksozların qapalı forması poluasetal və ya qlikozid tipli rabitə hesabına yaranır.

Fişer və Xeuors proyeksiyaları monosaxaridlərin konformasiyaları - fəza quruluşları barədə məlumat verir. Heksozların konformasiyası

sikloheksaninkinə bənzədiyindən iki tipdə: kreslo və vanna (qayıq) formasında olur. Bunlara *konformerlər* deyilir.



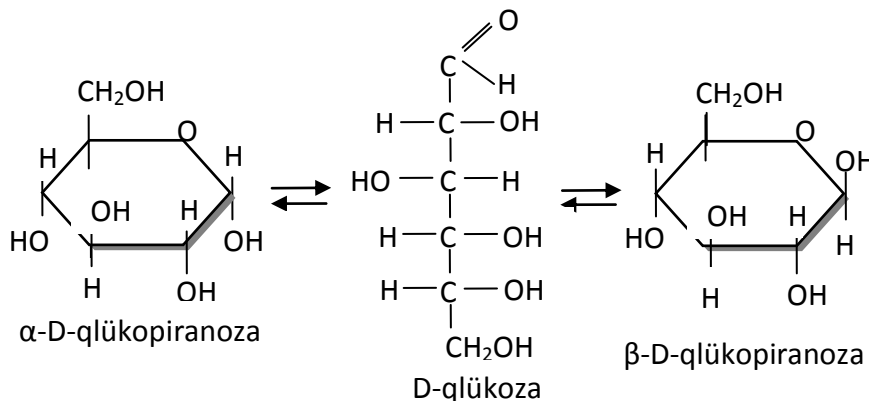
Piranoza halqasının konformasiyaları

Molekullar kreslo konformasiyasında vanna formasına nisbətən davamlı olur. Bu göstərilənlər başqa heksozalara da (qalaktoza, mannoza və qeyriləri) aiddir.

Müxtəlif şəkərlərin şirinlik dərəcələri aşağıdakı kimidir:

Laktoza-16	Ksiloza-40
Rafinoza-23	Qlükoza-74
Qalaktoza-32	Saxaroza-100
Maltoza-32	Fruktoza-173

Heksozalar sulu məhlulda həm açıq, həm də qapalı formada mövcuddur. Bunlardan ən çox tsiklik formadadır. Məsələn, qlükozanın 37%-ə qədər α -D-qlükopiranoza, 63% β -D-qlükopiranoza formasında olur.

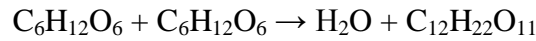


Bu formalar dinamikdir, biri digərinə keçir. Bununla yanaşı məhlulun optik fəallığı da dəyişir. Dinamik müvazinət yarandıqda isə stabilləşir.

Heptozalar. Heptozalar (C₇H₁₄O₇) tərkibində yeddi karbon atomu saxlayan monosaxaridlərdir. Bunların əhəmiyyətli sedoheptozadır. Bu ketoheptozalara mənsubdur. Hüceyrələrdə karbohidratların çevrilmələrində fosfat turşusunun efiri şəklində əmələ gəlir.

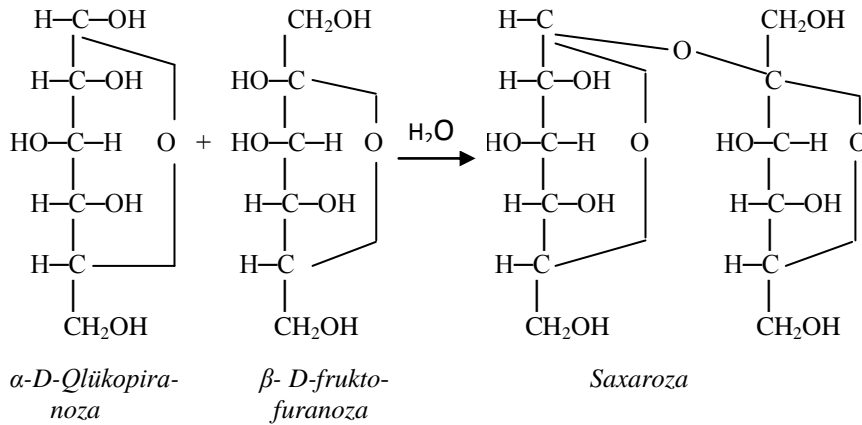
Oliqosaxaridlər, quruluşu və bioloji rolu: oliqosaxaridlər iki və daha çox (təxminən 10-a qədər) monosaxaridlərin qalıqından əmələ gəlmişdir. Bunlar tərkiblərinəki monosaxaridlərin qalığının sayından asılı olaraq disaxaridlərə, trisaxaridlərə və s. ayrılır.

Disaxaridlər. Disaxaridlər (C₁₂H₂₂O₁₁) iki eyni və ya müxtəlif monosaxaridin qalıqından əmələ gəlmiş şəkərdir. Onlar eyni zamanda qlikozid hesab olunur. Çünki monosaxaridlərin rabitəsində qlikozid hidrksil də iştirak edir. İki monosaxariddən bir molekul su çıxdıqda oksigen körpüsü vasitəsilə rabitə yaranır və disaxarid əmələ gəlir. Reaksiya sxematik olaraq aşağıdakı kimidir:



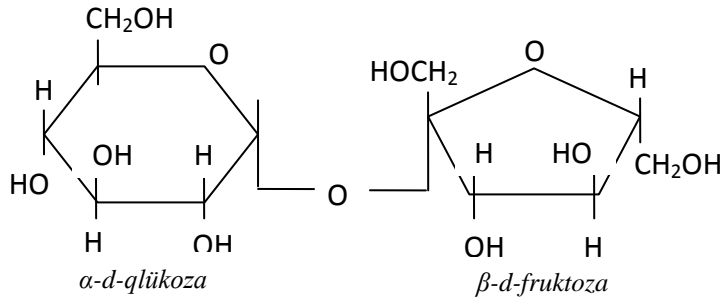
Disaxaridlərə saxaroza, laktoza, maltoza və sellobioza aiddir.

Saxaroza. Saxaroza və ya qamış şəkəri qlükoza (α , *D*-qlükopiranoza) ilə fruktozanın (β , *D*-fruktofuranoza) birləşməsindən qlükozid hidrksilərinin qlükozid rabitəsi vasitəsilə əmələ gəlmişdir. Onun alınması və kimyəvi tərkibi aşağıdakı kimidir:



Onun miqdarı şəkər çuğundurunda 27%, şəkər qamışının gövdəsində 20%, olur. Başqa bitkilərin yarpaqlarında və meyvələrində çoxlu miqdarda saxarozaya rast gəlinir. Saxaroza həzm sistemində saxaraza fermentinin təsiri ilə hidrolizə uğrayıb bərabər miqdarda qlükoza və fruktoza əmələ gətirir.

Saxaroza da, reaksiyadan göründüyü kimi, qlükoza α , D-qlükopiranoza, fruktoza isə β -D-fruktofuranoza kimidir. Ona görə qamış şəkərinə isə 1, α , D- qlükopiranozil- 2 β , D- fruktofuranozid də deyilir.



Qamış şəkəri (saxaroza) felinq mayesini reduksiya etmir, reaksiya mənfi nəticə verir. Çünki onun molekulunda sərbəst aldehid və keton qrupu yoxdur.

Saxarozanın tərkibində asimmetrik karbon atomları olduğundan optik fəaldır.

Polyarizasiya müstəvisinin $66,5^{\circ}$ sağa fırladır. Müxtəlif amillərin (fermentlər, turşular və s.) təsirindən parçalandıqda yenidən qlükoza və fruktozaya ayrılır, invertləşmiş şəkər əmələ gəlir. Ona görə də, polyarizasiya müstəvisini sağa çevirmədən sola çevirmə daha qüvvətli olur. İnversiya fırlatma istiqaməti dəyişmiş, çevrilmiş deməkdir. Bu termin bəzən ümumiyyətlə, disaxaridlərin, trisaxaridlərin (poliozaların) hidroliz olunaraq monosaxaridlərə çevrilməsini ifadə etmək üçün işlənir.

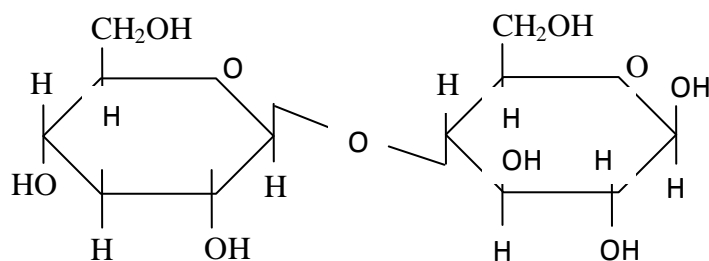
Saxaroza, əsasən, şəkər qamışından alınır. Sonuncuda saxarozanın miqdarı 14-26%-dir. Şəkər çuğundurunda isə 16-20% təşkil edir. Üzümədə saxaroza az, 0,2-1,5% olur.

Saxaroza şəkər çuğundurundan da alınır. Bu isə ən çox Ukraynada, Qırğızıstanda, İranda və s. ölkələrdə əkilir.

Laktoza. Laktozaya *süd şəkəri* də deyilir. Bu disaxarid α -D-qlükoza ilə β -D-qlaktozanın qalığından ibarətdir. Odur ki, hidroliz etdikdə qlükozaya və qlaktozaya ayrılır.

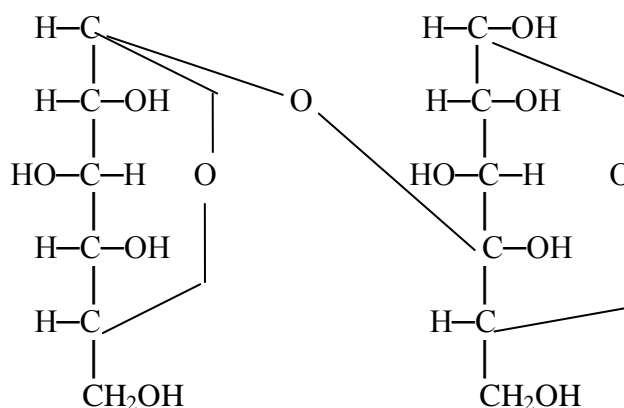
Laktozada göstərilən monosaxaridlərin rəbitəsi qlaktozanın birinci karbonu ilə qlükozanın dördüncü karbonu arasında yaranır.

Onun quruluş formulu aşağıdakı kimidir:



Süd şəkəri optik fəaldır, az şirindir. Felinq mayesini reduksiya edir. Laktoza, əsasən insan və heyvanların südündə olub, 4-7% arasında dəyişir.

Maltoza. Maltoza nişastanın və qlikogenin fermentativ hidrolizi zamanı əmələ gəlir. Maltoza və ya səməni şəkəri də disaxaridlərdəndir. O, iki molekul α -D-qlükozanın qalıqından ibarətdir. Bunların rabitəsi isə birinci və dördüncü karbonlar arasındadır.



Maltoza

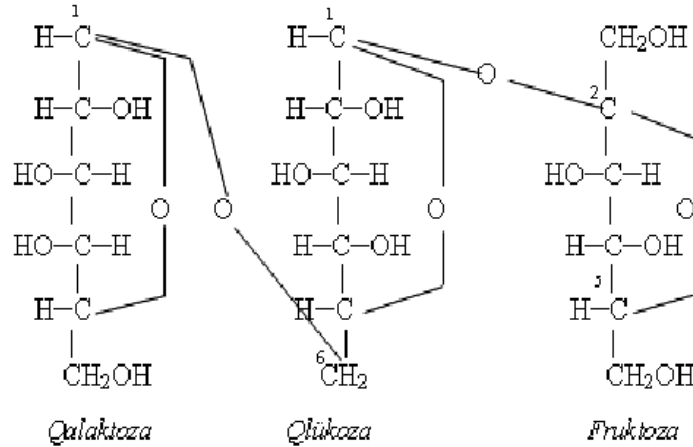
Maltozaya α , D-qlükozid-D-qlükoza və ya 4- α -D-qlükopiranozid-1, α , -D-qlükopiranozid də deyilir. O, saxarozaya nisbətən az şirindir. Felinq mayesi ilə müsbət reaksiya verir. Optik fəaldır, polarizasiya müstəvisini $130,4^0$ sağa döndərir.

Sellobioza. Sellobioza iki molekul β -D qlükozadan əmələ gəlir. Buna 4- β , D-qlükozid-qlükoza da deyilir.

Sellobiozada qlükozanın rabitəsi birinci və dördüncü karbonlar arasında gedir. Optik fəaldır.

Trisaxaridlər. Trisaxaridlər $C_{18}H_{32}O_{16}$ üç molekul monosaxariddən iki molekul suyun kənar edilməsi ilə əmələ gəlir. Monosaxaridlər oksigen rabitəsi ilə bağlanır. Trisaxaridlərin nümayəndələrindən rafinozanı və melesitozanı qeyd etmək olar.

Rafinoza üç molekul monosaxariddən: qlükoza, fruktoza və qalaktozadan əmələ gəlir. Rafinoza invertazanın təsiri ilə hidroliz olunub melibioza adlanan disaxarid və α -fruktoza əmələ gətirir:



Rafinoza az şirindir. Felinq mayesini reduksiya etmir, optik fəaldır. Rafinoza ən çox şəkər çuğundurunda və pambığın toxumunda olur.

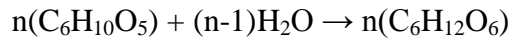
Tetrasaxaridlər. Tetrasaxaridlərin nümayəndəsi staxiozadır $C_{24}H_{42}O_{19}$. Bu 4-monosaxaridin: iki molekul qalaktaza, bir molekul qlükoza və bir molekul fruktozanın qalıqından əmələ gəlir. Felinq mayesi ilə mənfi nəticə verir.

Staxioza ən çox noxudda, soyada, mərciməyin toxumunda və s. olur.

3. Homopolisaxaridlər, bioloji rolu və kimyəvi tərkibi: homopolisaxaridlər hidroliz olunduqda bir növ monosaxaridlərə ayrılır. Bunların empirik tərkibi $(C_6H_{10}O_5)_n$ kimi yazılır.

Homopolisaxaridlərə nişasta, qilikogen, sellüloza, inulin və qeyriləri aiddir.

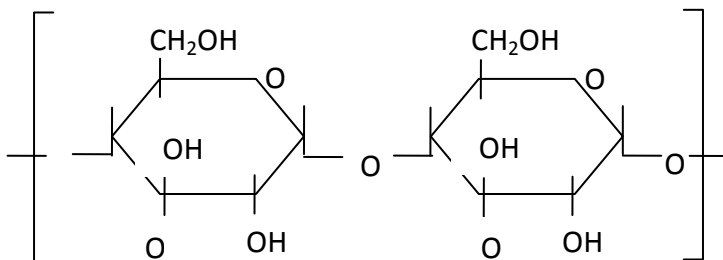
Nişasta. Nişasta mürəkkəb homopolisaxariddir. Suda həll etdikdə kolloid məhlul əmələ gətirir. Nişasta hidroliz olunduqda əvvəlcə bir sıra aralıq məhsullara (dekstrinlərə) və ən nəhayət, qlükozaya ayrılır. Reaksiya sxematik belə gedir:



Burada, n - nişasta molekulundakı qlükoza qalıqlarının sayını göstərir. Onun qiyməti 3-6 min arasında tərəddüd edir. Nişasta iki maddədən: amiloza və aminopektindən ibarətdir. Amoloza aminopektinə nisbətən bəsit maddədir, suda yaxşı həll olur. Amilozanın molekul kütləsi 100 mindən 600 minə qədər, aminopektininki isə 1 mln-a çatır.

Nişastanın molekül kütləsi, adətən, bir neçə milyona çatır.

Amiloza zəncirində α -D-qlükopiranoza qalıqları bir-biri ilə birinci və dördüncü karbonlar arasında α -1,4 rabitələr hesabına birləşir, şaxələnmə olmur.



Amilopektinin tərkibində isə monosaxaridlərin qalıqları bir-birilə birinci və dördüncü karbonlarla α - 1,4 rabitə ilə yanaşı, birinci və altıncı karbonlar arasında da α - 1,6 - qlükozid rabitələri yaratmaqla çox şaxələr verir. Son zamanlar müəyyən edilmişdir ki, amilopektində hər 8-12 qlükoza qalığında bir şaxə verir. Şaxələrdə isə orta hesabla 12 qlükoza qalığı vardır.

Bitkilərdə nişasta ehtiyat qida maddəsi kimi toplanır. Bu yem bitkilərinin əsas tərkib hissələrindəndir, ən çox dənli bitkilərdə (düyüdə 60-80%, buğdada 60-70%, qarğıdalıda 65-75%), soğanaqlarda, kökyumrularda (kartofda 12-20%) olur.

Müxtəlif bitkilərin nişastasında amiloza ilə amilopektinin nisbəti eyni deyildir. Nişastanın 15-25%-i amiloza, 75-85%-i isə amilopektin təşkil edir. Amilopektin ən çox qarğıdalı, düyü, arpa nişastasında olur. Noxudda, qarğıdalının bəzi növlərində isə nişastanın 50-75% amilozadan ibarətdir.

Qlikogen. Qlikogen heyvan nişastası da adlanır. Bu da homopolisaxariddir. Qlikogen hidroliz olunduqda çox sayda qlükozaya ayrılır. Molekül kütləsi bir neçə yüz mindən 100 milyona yaxın və daha çoxdur. Bunda da amilopektində olduğu kimi α - D qlükopiranoza qalıqları α - 1,5 və α - 1,6 qlükozid rabitələri ilə birləşməklə, şaxələnməmişdir. Şaxələnmə orta hesabla hər 8-10 qlükoza qalığında bir başlanır. Yan zəncirlərdə 6-12 qlükoza qalığı vardır.

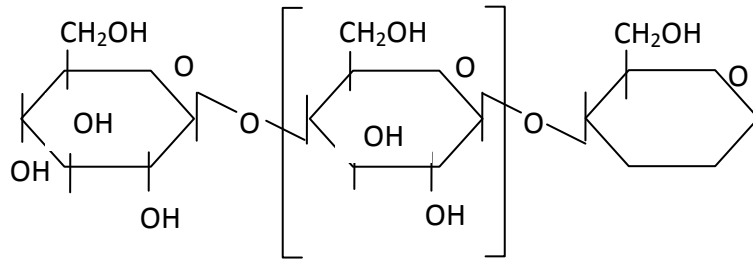
Qlikogendə şaxələnmə daha çoxdur.

Qlikogen yüksək polidispers maddədir, isti suda yaxşı həll olur, hidrofily kolloiddir. Optik fəaldır, polarizasiya müstəvisini $196,6^{\circ}$ sağa fırladır, molekulinin forması sferik quruluşa yaxındır.

Qlikogen ən çox insan və heyvanların qaraciyərində (20%-ə qədər) və müəyyən miqdarda əzələlərində (4%) və başqa orqanlarında olur.

Sellüloza. Sellüloza bitki aləmində ən geniş yayılmış homopolisaxariddir. Karbon birləşmələrinin yarıdan çoxunu sellüloza təşkil edir. Bu ən çox kətəndə (80-90%), çətənədə, samanda, bitkilərin oduncağında (40-50%) və pambığın lifində (90-98%) olur. Bitkilər ildə 10^{11} tona yaxın sellüloza sintez edir. Bitkilərdə sellüloza başqa karbohidratlarla (hemisellüloza, liqinin və s.) birlikdə olur.

Sellüloza hidroliz edilərkən D-qlükozanın β -formasını əmələ gəlir. Sellülozanın molekulyar kütləsi 10-20 mln arasında dəyişir, qlükoza qalıqlarının miqdarı 3000-dən 10 000-ə qədər olur və zəncirvari şaxələnir. Qlükoza qalıqları biri digəri ilə birinci və dördüncü karbonlar arasında β -1-4 qlükozid rabitələri hesabına birləşir.



Sellüloza mikrofibrillər şəklində bitki hüceyrələri divarının əsas quruluş materialı sayılır.

Sellüloza müxtəlif kimyəvi təsirlərə çox davamlıdır. Yalnız Şvesyer reaktivində (mis-ammonyak kompleksi) həll olur.

İnulin. İnulin homopolisaxariddir. Suda yaxşı həll olur. Molekulyar kütləsi 5-6 min arasındadır. Hidroliz olunduqda β -D-qlükopiranozaya ayrılır. İnulinin molekulunda fruktozaların əlaqəsi birinci karbonla ikinci karbon arasında yaranır.

Lixenin şibyələrdə olan homopolisaxariddir. Molekulyar kütləsi 10-40 min olur. Hidroliz olunduqda β -D-qlükopiranozaya ayrılır. Qlükoza molekullarının əlaqəsi birinci və dördüncü karbonlar arasında yaranır. Bu polisaxarid şimal maralları üçün əsas yem sayılır.

Aqar-aqar yosunlarda olan polisaxariddir. Hidroliz olunduqda qalaktozanın D- və L-formalarına ayrılır.

Dekstranlar bakterioloji mənşəli şaxəli polisaxariddir. Bunların özlülüyü və osmotik xassələri qanına yaxın olduğundan və toksiki təsir göstərmədiklərinə görə qismən depolimerləşdirilərək qan plazmasının əvəzediciləri kimi işlənir. Bunlarda antigenlik xassəsi də vardır. Dekstranlar sənaye üsulu ilə külli miqdarda istehsal olunur.

Dekstranlar da D—qlükozanın polimerləridir. Bunlarda qlükoza qalıqları birinci və altıncı karbonlar vasitəsilə (α —1—6—rabitələr) birləşir.

Pentozanlar. Pentozanlar pentozaların biopolimerləridir. Bu qrup polisaxa-ridlərə arabanlar, ksilanlar və qeyriləri aiddir.

Arabanlar hidroliz olunduqda L—arabinozaya ayrılır. Arabanlar suda yaxşı həll olur. Molekul kütlələri 6000-ə yaxındır.

Ksilanlar ən çox bitkilərin oduncağında olan $(C_5H_8O_4)_n$ polisaxaridlərdir. Bunlar samanda, bitkilərin budaq hissələrində və az miqdarda üzüm şirəsində də olur. Hidroliz olunduqda β —D—ksilozaya ayrılır. Molekulda β —1,4—qlikozid rabitələri ilə birləşmişdir.

4.Heteropolisaxaridlərin kimyəvi tərkibi: Heteropolisaxa-ridlər müxtəlif növ monosaxaridlərdən əmələ gəlmiş karbohidratlardır. Bunlara hemisellüloza, pektin maddələri, qalaktomannanlar, qlükomannanlar və qeyriləri aiddir.

Hemisellülozanın hidrolizi nəticəsində müxtəlif monosaxaridlər (qlükoza, qalaktoza, fruktoza, mannoza, arabinoza, ksiloza) əmələ gəlir. Bu polisaxarid hüceyrənin divarında ehtiyat kimi olur.

Pektin maddələri də heteropolisaxaridlərin nümayəndəsidir. Bunların hidrolizi zamanı müxtəlif monosaxaridlər: arabinoza, qalaktoza, raminoza, ksiloza, fruktoza ayrılır. Pektin maddələrində çoxlu miqdarda qalakturon turşusundan əmələ gəlmiş poliqaalakturon turşusu və ya pektin turşusu da olur. Burada, α - D - qalakturon turşusunun qalıqları arasında rabitə birinci və dördüncü karbonlar arasında α - 1 - 4 - qlikozid əlaqələri hesabına yaranır.

Pektin maddələrinə ən çox meyvələrdə, giləmeyvələrdə, liflərdə təsadüf edilir.

Selik də heteropolisaxaridlərdəndir. Ona k i t r ə deyilir. Bu polisaxarid bitkilər zədələndikdə əmələ gəlir. Suda həll olmur, şişib kolloid məhlul əmələ gətirir. Kitрэ hidroliz etdikdə D - qalaktozaya, D - qlükuron turşusuna, arabinozaya və raminozaya ayrılır.

Selik yoncada, çovdarda, kətanda, meyvə ağaclarında olur.

Qalaktomannanlar tərkiblərində qalaktoza və mannoza (1:2) saxlayan heteropolisaxaridlərdəndir.

Qlükomannanlar da polisaxaridlərdəndir. Bunların nümayəndəsi eremuran-dır. Eremuran bizim ölkəmizdə də vardır. Bunun hidrolizi zamanı qlükoza və mannoza alınır. Mannoza almaq üçün yaxşı mənbədir. Eremuran çox gözəl emulqatordur, qismən hidrolizdən sonra qanın əvəzedicisi kimi də işləyə bilər.

5.Mukopolisaxaridlər. bunlar heteropolisaxaridlər qrupuna aiddir. Bunlardan turş mukopolisaxaridlərə aşağıdakılar aiddir: hialuron, xondroitin—kükürd, xondroitinsulfat turşuları, heparin və s. Bunlar hidroliz

olunduqda heksozalara, heksozaminlərə, heksuron və sirkə turşusuna, sulfat turşusuna və s. ayrılır.

Mukopolisaxaridlərə birləşdirici toxumada, gözün şüşəvarı cismində, sinovial mayesində, toxuma və hüceyrələrarası maddələrin tərkibində, qaraciyərdə, selikdə rast gəlinir. Bunlar boy prosesində, mayalanmada iştirak edir və yapışdırıcı xassəyə malikdir.

Hialuron turşusu turş mukopolisaxaridlərdəndir, hidroliz olunduqda qlükozaminə, sirkə turşusuna, qlükuron turşusuna ayrılır. Onun tərkibində N—asetilqlükozaminlə qlükuron turşusunun qalığı birinci və dördüncü karbonların β —1—14 rabitəsilə birləşir.

Hialuron turşusunun molekul kütləsi bir neçə yüz mindən bir neçə milyona yaxındır. Məhlulunun özlülüyü çox yüksək olur. Hialuron turşusu toxumalarda (gözün şüşəvarı cismində, dəridə) və bioloji mayelərdə (sinovial mayesində, qan plazmasında) zülallarla birləşmiş şəkildə olur. Hialuron turşusu sinoviya mayesinə sürüşkənlik xassəsi verməklə, oynaqlarda zərbəni zəiflətmək qabiliyyətinə malik olub, hüceyrələri bir-birinə birləşdirir.

A— və C—xondroitinsulfatlar sulfatlaşmış N—asetil-D—qalaktozamin və D qlükuron turşusunun qalıqlarından əmələ gəlmiş zəncirvari polimerlərdir. Bunlar qalaktozamində sulfat turşusunun vəziyyətinə görə fərqlənir. A xondroitinsulfatda sulfat turşusunun qalığı qalaktozamində dördüncü karbonun yanındakı hidroksili, C—xondroitin—sulfatda isə altıncı karbonun yanındakı hidroksili əvəz etmişdir.

B-xondroitinsulfat (və ya dermatansulfat) bunlardan D—qlükuron turşusu əvəzinə L—induron turşusunun olması ilə fərqlənir.

Xondroitinsulfatlar çox da irimolekullu birləşmələr deyildir.

Onların molekul kütləsi, adətən 50-100 min arasında dəyişir.

Heparinin tərkibinə D—qlükozemin, D—qlükuron turşusu və sulfat turşusu daxildir. Onun molekul kütləsi 10-20 minə yaxındır.

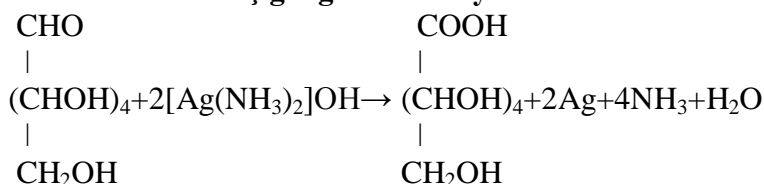
Heparin ən çox qaraciyərdə, ağciyərdə, əzələlərdə, qan və limfada olur. O qanın ən bioloji fəal spesifik antikoagulyantıdır. Odur ki, trombozun müalicəsində və s.-də işlənir.

Neytral mukopolisaxaridlərdə qlükuron və sulfat turşuları olmur. Onlarda fruktozaya, sial turşularına (N—asetilneyramin turşusu) rast gəlinir. Zülallarla birləşmiş şəkildə (mukoproteidlər) bütün üzv və toxumalarda, xüsusən selikdə və s.-də olur. Son zamanlar karbohidratların qarışıq polimerləri də müəyyən edilmişdir. Bunlar qlükopeptidlər, qlükolipidlər və lipoqlükoproteidlərdir. Qlükopeptidlərin tərkibində karbohidratlardan başqa aminturşular da vardır. Qlükolipidlərin tərkibində isə karbohidratlarla yanaşı yağ turşuları da olur. Lipoqlükoproteinlərin tərkibində isə karbohidratlarla bərabər yağ turşuları, aminturşular və lipoidlərə də təsadüf edilir.

Laboratoriya işi № 20

KARBOHİDRATLARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Gümüş güzgüsü reaksiyası



Lazım olan reaktivlər, qablar: qlükoza – 1-2%-li məhlulu, sınaq şüşələri, gümüş nitratın – 1%-li məhlulu, ammonium-hidroksid.

İşin gedişi:

1%-li AgNO_3 məhluluna damcı-damcı NH_4OH məhlulu əlavə edilir, bu zaman çöküntü əmələ gəlir. Çöküntü həll olana kimi, üzərinə NH_4OH məhlulu əlavə olunması davam etdirilir. Alınan məhlula həcmnin 1/10 hissəsi qədər NaOH məhlulu qatılıb təcrübə üçün istifadə edilir.

Təmiz sınaq şüşəsinə gümüş nitratın ammonium-hidroksiddə hazırlanmış məhlulundan 2 ml və 2 ml qlükoza məhlulu tökülüb qarışdırılır. Qarışıq 60-80°C-yə qədər qızdırılmış suda bir neçə dəqiqə qızdırılır. Nəticədə sərbəst gümüş ayrılıb sınaq şüşəsinin divarına çökür və güzgü əmələ gətirir. Gümüş-oksidin şəkərlərlə qarşılıqlı reaksiyasından güzgülərin hazırlanmasında istifadə edilir.

Təcrübə 2. Selivanov reaksiyası

Lazım olan reaktivlər, qablar: qlükozanın 1%-li məhlulu – 5 ml, fruktozanın 1%-li məhlulu – 5 ml, saxarozanın 1%-li məhlulu – 5 ml, Selivanov reaktivi – 0,05 q, rezorsinin 50 ml qatı xlorid turşusu və 50 ml təmiz suda məhlulu və ya 0,05 rezorsinin 100 ml 20%-li xlorid turşusunda məhlulu, ştativ, sınaq şüşələri, su hamamı, pipetlər.

İşin gedişi:

a) sınaq şüşəsinə 2-3 ml Selivanov reaktivi töküüb, üzərinə 4-5 damcı fruktoza məhlulu əlavə edərək, qaynayana qədər qızdırılır. Nəticədə qırmızı-albalı rəngli məhlul və ya qırmızı-qonur rəngli çöküntü əmələ gəlir.

b) 4 sınaq şüşəsinin hər birinə 2 ml Selivanov reaktivi töküüb nömrələnir. 1%-li sınaq şüşəsinə 4 damcı fruktoza məhlulu, 2%-li sınaq şüşəsinə 4 damcı qlükoza məhlulu, 3%-li sınaq şüşəsinə 4 damcı saxarozaya məhlulu, 4%-li sınaq şüşəsinə 4 damcı maltoza məhlulu əlavə edilərək

qarışdırılır və bu sınaq şüşələri eyni vaxtda qaynar su hamamına qoyulur və vaxt qeyd edilir. Hər bir sınaq şüşəsində neçə vaxtdan sonra qırmızı-albalı rəngin əmələ gəlməsi qeyd edilir. Saxaroza hidroliz edib fruktoza və qlükozaya parçalanır.

Ona görə də, saxaroza və fruktoza olan sınaq şüşələrində birinci dəqiqələrdə, qlükoza və maltoza olan sınaq şüşələrində isə çox gec və zəif rəng əmələ gəlir.

DİSAXARİDLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

1. Saxaroza gümüş güzgü reaksiyasını vermir, mis (II) hidroksidi və Felinq reaktivini reduksiya etmir. Bunlar saxarozada aldehid və qlükozid qrupunun olmadığını isbat edir.

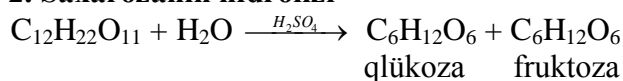
Laktoza (süd şəkəri) və maltoza (səmənli şəkəri) gümüş güzgü reaksiyasını verir, mis (II) hidroksidi və Felinq reaktivini reduksiya edir. Bu xassələr laktoza və maltozada aldehid və qlükozid qrupunun olduğunu göstərir.

Lazım olan reaktivlər, qablar: laktozanın 10%-li məhlulu – 10 ml, saxarozanın 10%-li məhlulu – 10 ml, maltozanın 10%-li məhlulu – 10 ml, Felinq reaktiv – 100 ml, sulfat turşusu (1:5) – 200 ml, xlorid turşusu (d=1,19) – 100 ml, rezorsin – 5 q, nikel sulfatın 2%-li məhlulu – 100 ml.

İşin gedişi:

Üç sınaq şüşəsinin birinə 2-3 ml saxaroza, ikincisinə 2-3ml laktoza, üçüncüsünə isə 2-3 ml maltoza məhlulu töküüb, hər birinin üzərinə 2 ml Felinq reaktiv əlavə edilərək qızdırılır. İçərisində saxaroza olan sınaq şüşəsində heç bir dəyişiklik olmayacaqdır. İçərisində laktoza və maltoza olan sınaq şüşəsində isə mis (I) oksidin qırmızı rəngli çöküntüsü əmələ gələcəkdir.

Təcrübə 2. Saxarozanın hidrolizi



Lazım olan reaktivlər, qablar: saxarozanın 2%-li məhlulu – 10ml, natrium-hidroksidin 10%-li məhlulu – 20 ml, mis-kuporosunun 1%-li məhlulu – 10 ml, sulfat turşusunun 10%-li məhlulu – 5 ml, Felinq reaktiv – 10 ml, Selivanov reaktiv – 10ml, ştativ və sınaq şüşələri.

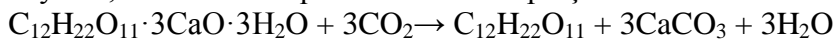
İşin gedişi:

Əvvəlcə saxaroza məhlulu ilə Felinq və Selivanov reaktivlərinin təcrübəsi aparılıb nəticə qeyd edilir.

Sonra sınaq şüşəsinə 4 ml saxaroza məhlulu töküb üzərinə 1 ml sulfat turşusu əlavə edilərək 3-4 dəqiqə qızdırılır. Alınan məhlul üç hissəyə bölünüb birinci hissə ilə Selivanov reaksiyası aparılır və nəticə qeyd edilir. Qalan iki hissəni natrium-hidroksidlə neytrallaşdırıb, biri ilə mis (II) hidroksidin, ikincisi ilə Felinq reaktivinin reduksiyası yoxlanılır. Bunların reduksiya olunub-olunmadığı qeyd edilir və səbəbi izah olunur.

Təcrübə 2. Kalsium-saxaratın alınması

Şəkərlər çoxatomlu spirtaldehidlər olduğu üçün bir çox metal hidroksidləri ilə suda həll olan alkoqolyatlar əmələ gətirir ki, bunlara da saxaratlar deyilir. Saxaratlardan ən əhəmiyyətlisi kalsium-hidroksidlə əmələ gətirdiyi saxaratdır. Kalsium- saxaratların tərkibləri müxtəlif olur. Məsələn, saxaroza kalsium-hidroksidlə $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$ tərkibli saxarat əmələ gətirir. Kalsium- saxaratlar çox da möhkəm birləşmələr deyildir, hətta karbon qazının təsirindən parçalanır:



Bu prosesdən şəkər sənayesində şəkərin təmizlənməsi üçün istifadə edilir.

Lazım olan reaktivlər və qablar: qəndin 20%-li məhlulu – 10 ml, kalsium-hidroksidin doymuş məhlulu – 30 ml, sınaq şüşəsi, süzgəc kağızı, qıf.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 5 ml qənd məhlulu töküb üzərinə 5 ml əhəng südü ($Cu(OH)_2$ doymuş məhlulu) əlavə edilərək çalxalanır və süzülür. Şəffaf filtrat qızdırıldıqda ağ rəngdə trikalsium saxarat çökür.

POLİSAXARİDLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

A.Nişasta

Təcrübə 1. Kleysterin hazırlanması

2-3 q nişastanı sınaq şüşəsinə töküb, üzərinə 60-80 ml təmiz su əlavə edərək yavaş-yavaş qızdırılır, nəticədə yapışqanaoxşar qarışıq əmələ gəlir. Buna nişasta kleysteri deyilir.

Lazım olan reaktivlər, qablar: nişasta və onun kleysteri – 50 ml, 2 q yod və 5 q KJ-un 100 ml suda məhlulu, sulfat turşusunun 10%-li və 80%-li məhlulu, natrium-hidroksidin 10%-li məhlulu – 20 ml, mis-kuporosunun 1%-li məhlulu – 20 ml, Felinq reaktiv - 20 ml, Selivanov reaktiv - 20 ml, xlorid turşusu –20 ml.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsində azacıq nişasta zəif qızdırılıb soyudularaq üzərinə su əlavə edilir və qarışdırıldıqdan sonra süzülür. Filtrat dekstrinin

məhluludur. Dekstrin suda həllolan nişastadır. Məhlula spirt əlavə edib dekstrini ayırmaq olar.

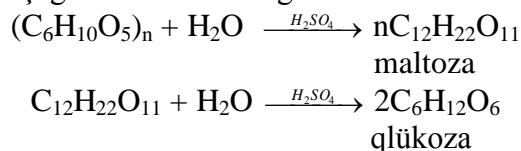
Təcrübə 2. Rəngli reaksiya

3-4 ml nişasta kleysteri sınaq şüşəsinə töküb üzərinə 1-2 damcı yod məhlulu əlavə edilir, bu zaman abı-göy rəng əmələ gəlir. Qızdırıldıqda rəng yox olur, məhlul soyudulduqda isə yenidən rəng əmələ gəlir. Kartofu kəsilib üzərinə 1-2 damcı yod məhlulu əlavə edin, tünd göy rəng əmələ gələcəkdir.

Sınaq şüşəsinə 1 ml nişasta kleysteri töküb üzərinə Felinq reaktivini əlavə edilərək qızdırılır. Felinq reaktivini reduksiya olunmur. Bunun səbəbini izah etməli.

Təcrübə 3. Nişastanın hidrolizi

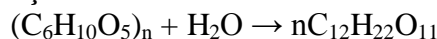
Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



İşin gedişi:

Stəkan və ya sınaq şüşəsinə 10 ml nişasta kleysteri tökülüb üzərinə 4 ml sulfat və ya xlorid turşusu məhlulu əlavə edilərək 6-8 dəq. qızdırılır (o vaxta qədər qızdırılır ki, məhlul yodla göy rəng verməsin). Sonra məhlulu qələvi ilə neytrallaşdırıb, Felinq reaktivini ilə reaksiya verməsi yoxlanılır.

Təcrübə 4. Nişastanın ferment vasitəsilə hidrolizi



İşin gedişi:

20-30 ml təmiz su ilə 1 dəq. ağız yaxalandıqdan sonra məhsul süzülür və tüpürcək məhlulu hazırlanır. Sınaq şüşəsinə 4-5 ml nişasta kleysteri ilə 2-3 ml tüpürcək məhlulu qarışığı 15-20 dəq. 35-40°C-yə qədər qızdırılmış su içərisində saxlanılır. Sonra qarışıqda Felinq reaktivini əlavə edilib qızdırılır.

Tüpürcəkdə pitalin fermenti var. Bu ferment nişastanı 35-40°C-də maltozaya hidroliz edir.

B.Sellüloza

Təcrübə 1. Sellülozanın Şveytser reaktivində həll olması

Lazım olan reaktivlər, qablar: sellüloza – pambıq və ya süzgəc kağızı, sulfat və ya xlorid turşusunun 10%-li məhlulu – 20 ml, Şveytser

reaktivi (mis (II) hidrosidin naşatır spirtində məhlulu) – 10 ml, kiçik kolbalar, silindrlər, sınaq şüşələri, şüşə çubuq.

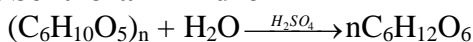
İşin gedişi:

Kolbaya 4-5 ml Şveytser reaktivi töküüb içərisinə azacıq pambıq salınır və həllolana qədər şüşə çubuqla qarışdırılır. Alınan məhlul şüşə pambıqdan süzülür. Məhlula duru xlorid və ya sulfat turşusu məhlulu əlavə edildikdə sellüloza ayrılır.

Təcrübə 2. Şveytser reaktivinin hazırlanması

5%-li mis kuporosu məhlulu üzərinə artıqlaması ilə qələvi töküüb əmələ gələn mis (II) hidrosidin çöküntüsü süzülür, bir neçə dəfə təmiz su ilə yuyulur və dərhal 25%-li ammonium-hidrosid məhlulunda həll edilir. Mis (II) hidrosidin ammoniyakdakı məhluluna Şveytser reaktivi deyilir. Sellülozanın mis- ammoniyak məhlulu süni ipək hazırlanmasında işlədilir.

Təcrübə 3. Sellülozanın hidrolizi

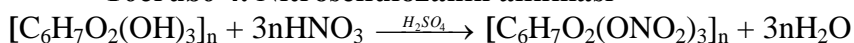


Lazım olan reaktivlər, qablar: sellüloza – pambıq və ya süzgəc kağızı, 80%-li sulfat turşusu – 10-20 ml, natrium-hidrosidin 5%-li məhlulu – 20-40 ml, Felinq reaktivi, kiçik kolbalar, sınaq şüşələri, su hamamı, şüşə çubuq.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 4-5 ml sulfat turşusu tökülüb içərisinə bir az süzgəc kağızı salınır və şüşə çubuqla qarışdırılır. Kolbaya 15 ml təmiz su töküüb üzərinə hazırlanmış qarışıq əlavə edilərək 60-70°C-də, məhlul qonur rəng olana kimi qızdırılır, sonra soyudulub bir az təmiz su qatılır və qələvi ilə neytrallaşdırılır. Qarışıq iki hissəyə bölünüb, Felinq reaktivi və mis 2-hidrosidlə təcrübələr aparılır və onların reduksiya olunması yoxlanılır.

Təcrübə 4. Nitrosellülozanın alınması



Lazım olan reaktivlər, qablar: hiqroskopik pambıq – 2-3q , qatı sulfat turşusu – 50 ml, qatı nitrat turşusu – 25 ml, şüşə çubuq, sınaq şüşələri, aseton – 25 ml, etil-asetat efiri – 25 ml, silindrlər və ya Erlenmeyer kolbaları – 50-100 ml-lik.

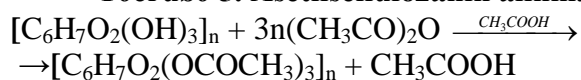
İşin gedişi:

Erlenmeyer kolbasında nitrat turşusu ilə sulfat turşusunun qarışığı hazırlanıb, içərisinə 1 q pambıq salınır, qarışdırılır və 20-30 dəq. sakit buraxılır. Sonra pambıq çıxarılır, təmiz yuyulur və qurudulur. Təcrübəni

az miqdarda maddə ilə sınaq şüşəsində də aparmaq olar. Alınan nitrosellüloza *kolloksilin* adlanır. Pambıq və kolloksilini yandırır hansının tez alışıb yanmasını qeyd etməli.

İki silindrin hər birinə bərabər həcmdə aseton və digər iki silindrin hər birinə isə bərabər həcmdə etil-asetat efiri tökülür. Bunlardan birinə pambıq, digərinə kolloksilin salınıb çalxalanır. Kolloksilin aseton və efirdə həll olur, pambıq isə həll olmur. 1 həcm spirtlə 3 həcm etil-asetat efirini qarışdırıb, bu qarışıqda kolloksilini həll etməli. Alınan məhlul *kollodium* adlanır. Kollodiumdan bir neçə damcı şüşənin səthinə töküüb, 4-5 dəqiqədən sonra nə əmələ gəldiyini qeyd etməli. Kolloksilin mono- və dinitrosellülozanın qarışığıdır.

Təcrübə 5. Asetilsellülozanın alınması



Lazım olan reaktivlər, qablar: hiqroskopik pambıq – 1q, buzlu asetat turşusu – 25 ml, asetat anhidridi - 25 ml, qatı sulfat turşusu – 1 ml, etil spirti – 5 ml, aseton – 15 ml, kolba – 250-300 ml-lik, stəkan – 500 ml-lik, silindr – 25 ml-lik, Buxner qıfı, Bunzen kolbası, saat şüşəsi, su hamamı.

İşin gedişi:

Kolbaya pambıq salıb üzərinə buzlu asetat turşusu, asetat anhidridi və sulfat turşusu tökülür və su hamamında, pambıq həll olana qədər qızdırılır. Sonra qarışıq, içərisində 250 ml su olan stəkana boşaldılır. Bu zaman pambıqvarı kütlə alınır ki, bu asetilsellülozadır. Bu kütlə Buxner qıfından süzülür, bir neçə dəfə su və spirtlə yuyulur. Asetilsellüloza asetonunda həll edilir, məhluldan bir az saat şüşəsinə tökülür. Həllədiçi buxarlaşıdıqdan sonra ağ rəngli qeyri-şəffaf pərdə alınır.

§ 16. ZÜLALLAR VƏ AMİNTURŞULAR

Zülallar

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

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

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

Bu məqsədlə çökdürmə, elektroforez, xromatoqrafiya, rentgenoqrafiya, elektron mikroskopiyası və s. üsullardan istifadə olunur.

Elektroforez üsulu ilə zülalları ayırmaq daha münasibdir.

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

Rentgenoqrafiya üsulu zülalların quruluşunu öyrənməyə imkan verir.

Zülallar əsas beş elementdən: karbon, oksigen, azot, hidrogen və kükürddən təşkil olunur. Bu elementlərdən başqa bəzi zülallar (P) və başqa elementlər (Fe, Mg, J, Cu) də rast gəlinir.

Zülalların tərkibində karbon 50,6-54,5%; oksigen 21,5-23,5%; azot 15-17,6%; hidrogen 6,5-7,3%; kükürd 0,3-2,5% olur.

Zülallar bir çox rəngli reaksiyalar verir. Bu reaksiyalar vasitəsilə zülalların az miqdarı təyin edilir. Bunlara aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar:

1) *biuret reaksiyası* - az miqdarda zülal maddəyə və ya onun məhluluna natrium qələvisi və bir az mis kuporosu əlavə etdikdə bənövşəyi rəng alınır;

2) *ksantoprotein reaksiyası* - zülala qatı azot turşusu ilə təsir etdikdə sarı, sonra ammonyak əlavə etdikdə narıncı rəng alınır;

3) *millon reaksiyası* - zülal məhlulunu civə nitrat duzunun nitrat turşusu məhlulu ilə qızdırdıqda qırmızımtıl və ya çəhrayı rəng alınır;

4) *Pauli reaksiyası* - zülalın soda məhluluna diazobenzol-sulfoturşu əlavə etdikdə qırmızı albalı rəngi verir;

5) *Adamkeviç reaksiyası* - zülalın qatı sulfat turşusu məhluluna qlionsil turşusu ilə təsir etdikdə abı bənövşəyi rəng alınır;

6) *Ninhidrin sınağı* - hidroliz olunmuş zülalları triketohidridinin su məhlulu ilə qaynatdıqda abı rəng alınır;

7) *Sulfhidril reaksiyası* - zülalların qələvi məhlulunu plumbit məhlulu ilə qızdırdıqda qara çöküntü (PbS) alınır.

Zülal maddələri çox miqdarda 25%-li sulfat turşusu ilə 10 -12 saat qızdırdıqda, onlar hidroliz olunaraq aminturşuya çevrilir. Hidroliz üçün 20-30%-li duz turşusu və zəif qələvi məhlulu da götürmək olar. Hidrolizin son məhsulu olan aminturşularla bərabər peptidlər və diketopiperazinlər də alınır.

Zülal maddələr bəzi fermentlərin təsiri ilə də hidroliz olunur. Bu fermentlərdən pepsin, tripsin və peptidazaları qeyd etmək olar.

Zülalların quruluşu

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

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

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

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

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

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

Zülalların birinci quruluşu zülal molekullarında aminturşuların birləşmə ardıcılığını göstərir.

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

Üçüncü quruluş polipeptid qıvrımlarının formasını göstərir.

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

Zülalların təsnifatı

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

Sadə zülallar hidroliz olunduqda yalnız aminturşulara, mürəkkəb zülallar isə aminturşulardan başqa zülal təbiətli olmayan maddələrə: nuklein turşularına, fosfat turşusuna, yağ turşularına, karbohidratlara və qeyri birləşmələrə ayrılır.

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

Albuminlər suda yaxşı həll olur. Neytral duzların doymuş məhlullarının təsirindən çökür. Molekul kütlələri nisbətən kiçikdir. Qlobulinlər neytral duzların duru məhlullarında həll olur. Molekullarının kütləsi

iridir. Albuminlər və qlöbulinlər qan plazmasında, süddə, əzələdə və s.- də olur.

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

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

Protaminlər kiçikmolekullu, qələvi xassəli zülallardır. Bunlarda lizin və arginin çoxdur. Histonlar da qələvi xassəlidir. Bunlarda 20-30% əsas xassəli aminturşular olur. Buna misal hemoqlöbindəki qlöbin zülalını qeyd etmək olar.

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

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 aminturşu, 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 aminturşunun törəməsi olan qeyri-standard, 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, onlarda zülalların tərkibinə daxil olmur.

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, qvanidin kimi azotu olan qruplar, sulfihidril (-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, diammin və s. qrupların sayına əsaslanan təsnifat növünün ədəbiyyatlarda ən çox rast gəlindiyini nəzərə alaraq, biz aşağıda aminturşuların radikallara əsasən təsnifatını veririk. Bundan başqa, aminturşuların 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.

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 turşusu); sidik cövhərinin biosintezi zamanı əmələ gələn aralıq məhsul kimi məlum olan, həmçinin, sərbəst, rastgəlinən, qarpız şirəsinin aminturşu L-sitrullin (α -amino $-\delta$ -karbamidovalerian turşusu); 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.

Orqanizmdə həll olmuş halda olan aminturşular daxilən elə şəkildə ionlaşmış ki, eyni molekulda həm amin, həm də karboksil qrupu ionları mövcud olur və molekula 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 nöqteyi-nəzərdən aminturşular amfoter elektrolitlərdir. Aminturşuların zülal molekulunda bir-biri ilə birləşməsi nəticəsində əmələ gələn peptid əlaqələrinin xüsusi xarakter daşdığını 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 nəti-

cəsində 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.

Laboratoriya işi № 21

ZÜLALLARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Müxtəlif maddələrdən zülal məhlullarının hazırlanması

Təcrübə 1. Yumurta zülalı. Yumurtanın ağını ayırıb kolbaya tökərək 100-110 ml təmiz su ilə yaxşı qarışdırmalı. Məhlulu isladılmış təmiz bez parçadan süzməli. Yumurta albumini bir az qlöbulinlə birlikdə tez süzülür, süzgəcdə yumurta qlöbulinin əsas hissəsi qalır.

Təcrübə 2. Ət zülalı. 25 q təzə yağsız mal ətini ətdoğrayandan keçirib stəkana tökərək üzərinə natrium-xloridin 10%-li məhlulundan 50 ml əlavə edilir, şüşə çubuqla tez-tez qarışdırılır və 20-25 dəqiqə qızdırıldıqdan sonra, qarışıq qatlı süzgəc kağızından və ya ikiqat tənziqdən süzülür. Bu zaman albuminlərin qlöbulinlə qarışığının məhlulu tez süzüləcəkdir. Filtrat qanın piqmenti ilə qırmızı rəngə boyanmış olacaqdır ki, bu da məhlulun təcrübə üçün istifadə olunmasına mane olmaz. Filtratda, əsasən albumin və qlöbulin olacaqdır.

Süzgəcdə qalan ət 2-3 dəfə təmiz su ilə yuyulur və məhlul atılır. Qalan ət tənziq, yaxud süzgəc kağızı arasında yaxşı sıxılır və stəkana qoyularaq üzərinə 15%-li ammonium-xlorid məhlulundan 60-70 ml əlavə edilib qarışdırılmaqla 30-40 dəqiqə sakit buraxılır. Sonra quru qatlı süzgəc kağızından süzülür və ət qlöbulinin (miozinin) məhlulu alınacaqdır. Bu məhlulu su ilə durultduqda bulanır və miozinin çöküntüsü əmələ gəlir.

Təcrübə 3. Süd zülalı. 50 ml südə 50 ml təmiz su qatıb üzərinə daima qarışdırmaqla damcı-damcı pambıqvarı kütlə əmələ gələnə kimi, 0,2-0,5 ml qatı sirkə turşusu əlavə edilir. 5-10 dəqiqədən sonra qarışıq bezdən süzülür, ancaq filtrat bir az bulantılı olur, nisbətən şəffaf məhlul almaq üçün onu bir də bezdən süzmək lazımdır.

Təkrar süzülmüş filtrat az sarımtıl rəngli və şəffaf olacaqdır, bu südün albumini ilə az miqdar qlöbulin qarışığının məhsuludur.

Süzgəcdə qalan sarımtıl rəngli çöküntü, əsas etibarilə südün kazeini ilə yağın qarışığından ibarətdir.

Kazein məhlulu almaq üçün qalığa 1 ml 30%-li qələvi məhlulu qatılıb həvəngdə əzilir və üzərinə 20-25 ml təmiz su əlavə edilərək qarışdırılır, isladılmış qatlı süzgəc kağızından süzülür. Alınan filtrat həmin qatlı süzgəc kağızından bir də süzülür. Beləliklə, südün yağı süzgəcdə qalır.

Təcrübə 4. Zülallarda azot və kükürdün təyini

Lazım olan reaktivlər və qablar: yumurta ağı məhlulu – 10-12 ml, natrium hidroksoidin 30%-li məhlulu – 8-10 ml, qurğuşun-asetat məhlulu – 4-6 ml, natrium-nitroprussidin 5%li məhlulu – 6-8 ml, sınaq şüşələri, lakmus kağızı.

İşin gedişi:

4-5 ml yumurta ağı məhlulu sınaq borusuna tökülüb üzərinə natrium-hidroksoidin 30%-li məhlulundan 3-4 ml əlavə edilərək, qaynaya qədər qızdırılır. Ammonyakın çıxmasını bilmək üçün çıxan qazı iyləməli və sınaq şüşəsinin ağzına isladılmış lakmus kağızı tutmalı.

Alınan məhlulu iki hissəyə bölüb, birinin üzərinə 3-4 ml natrium-nitroprussid, digərinin üzərinə isə 2-3 ml qurğuşun-asetat məhlulu əlavə edilir. Bu zaman birincidə qırmızı-bənövşəyi rəngli məhlul, ikincidə isə qara-qonur rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi yumurta ağı zülalında kükürdün olmasını göstərir.

İki sınaq götürüb, hər birinə 2-3 ml yumurta ağı məhlulu töküb 1-2 ml natrium-hidroksoidin 30%-li məhlulu ilə qarışdıraraq birinin üzərinə 1-2 ml qurğuşun-asetat, o birinin üzərinə isə 3-4 ml natrium nitroprussid məhlulu əlavə edib bir az qızdırmalı. Götürülmüş zülalda kükürd varsa, qurğuşun-asetatla qara-qonur rəngli çöküntü, natrium-nitroprussidlə çəhrayı və qırmızı-bənövşəyi rəng əmələ gəlir.

Zülalların əksəriyyətinin tərkibində kükürdlü aminturşulara (sistein, iki sisteinin əmələ gətirdiyi sistin və metionin) rast gəlinir. Xüsusilə birinci iki aminturşu uzun müddət qələvi mühidə qaynadıldıqda kükürd (S) atomunu hidrogen sulfid (H_2S) şəklində itirir. Bu maddə isə, öz növbəsində, qələvi ilə reaksiyaya girərək müşahidə edilə bilən sulfidləri əmələ gətirir. Sulfidləri müşahidə etmək üçün Fol, Makkarti və Sallivan reaksiyaları tətbiq olunur.

Təcrübə 5. Fol reaksiyası – kükürdü zəif birləşmiş sistein və sistini müşahidə etmək üçündür.

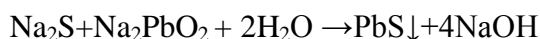
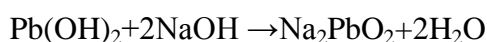
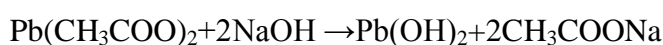
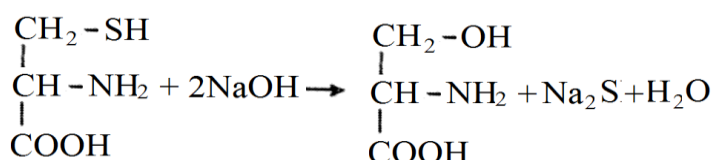
Lazım olan reaktivlər: Fol reaktiv (əlavələrə bax), 0,1-0,4%-li sistein, 1%-li yumurta zülalı, 50%-li NaOH, 1%-li jelatin (əlavələrə bax), 1%-li bitki zülalı (əlavələrə bax).

İşin gedişi:

4 ədəd sınaq şüşəsinə sistein, yumurta zülalı, jelatin və bitki zülalı məhlullarından növbə ilə 3-4 ml götürüb hər sınaq şüşəsinə 1,5-2 ml 50%-li qələvi əlavə edib 5 dəqiqə qaynatmaq lazımdır. Məhlulu soyudub

sınaq şüşələrinə 2 ml Fol reaktivi əlavə edilir. Bu zaman qəhvəyi və ya qara rəngli çöküntü alınır.

Bu zaman aşağıdakı proses gedir.



4. Sınaq şüşəsindəki çöküntülərin rəng intensivliyi, yoxlanılan məhlullarda kükürdün miqdarından asılıdır. Jelatin olan sınaq şüşəsində nəticənin alınmaması onun bioloji dəyərli zülal olmadığını (burada bütün 20 amin turşu, o cümlədən, kükürlü turşu yoxdur) göstərir.

Təcrübə 6. Makkarti və Sallivan reaksiyaları. Kükürd molekulu möhkəm birləşmiş metionin amin turşusunu müşahidə etmək üçündür.

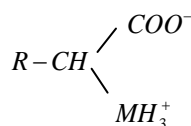
Lazım olan reaktivlər: 10%-li natrium-nitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$, xlorid və fosfor turşularının 9:1 nisbətində qarışığı (əlavələrə bax), 0,1%-li metionin.

İşin gedişi:

Sınaq şüşəsinə 3 ml metionin məhlulu və 2ml 50%-li NaOH töküüb qarışdırdıqdan sonra, oraya təzə hazırlanmış natrium-nitroprussidin 1ml məhlulunu əlavə edib temperaturu 40°C olan su hamamına yerləşdiririk. 10-15 dəqiqədən sonra sınaq şüşəsini buzlu suya yerləşdirir və ya çox soyuduruq. Sınaq şüşəsinə 10-15ml xlorid və fosfor turşusunun qarışığı əlavə edilib ehtiyatla qızdırılır. Məhlulu şüşə çubuqla qarışdırıb soyuq su altında yenə 10-15 dəqiqə soyutduqda tədricən parlaq qırmızı-bənövşəyi rəng əmələ gəlir.

Zülalların çökdürmə reaksiyaları

Müəyyən şəraitdə məhlulda olan zülal çöküntü əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Bu hadisə tədqiq olunan materialda zülal tapılmasında və təmiz halda zülal alınmasında istifadə edilir. Zülal molekulu məhlulda elektrik yükü daşıyaraq su təbəqəsilə əhatə olunur. Bu vəziyyət zülalın çökməsinin qarşısını alır. Aminturşular kimi zülallar da amfoter elektrolitlər olub məhlullarda amfion əmələ gətirir.



Hər bir zülal üçün müəyyən pH-da ionlaşmış əsas qruplarının miqdarı ionlaşmış turşu qruplarının miqdarına bərabər olan nöqtə mövcuddur. Həmin pH izoelektrik nöqtəsi və həmin nöqtədə zülalın vəziyyəti izoelektrik vəziyyət adlanır. İzoelektrik nöqtəsində zülal molekulunda ionlaşmış qrupların miqdarı minimal olur, molekulu özü ilə elektrik yükü daşımır. İzoelektrik vəziyyətdə zülal molekulunun bütün uzunluğu boyu eyni miqdar turşu və əsas qruplar yerləşir. Plastik makromolekulu müxtəlif adlı yüklərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yumaq şəklinə düşür ki, bu da zülalın çökməsinə səbəb olur. Əsas zülalların izoelektrik nöqtəsi zəif turş olduğundan, tam çökmə effekti üçün məhlullar daha da turşlaşdırılır. Turşunu artırıqlaması ilə əlavə etdikdə aminturşular özlərini əsas maddə kimi aparır. Bu zaman karboksil qruplarının dissosiasiyası zəifləyir. Amin qrupları isə müsbət yük kəsb edir, molekulun ayrı-ayrı hissələri arasında itələmə qüvvələri yaranır, molekul zəncirvari quruluşa qayır, bu isə zülalın çökməsinin qarşısını alır. Qələvi mühitdə zülal molekulu mənfi yük daşıyır ki, bu da molekulun açılmasına səbəb olur. Ona görə də, zülal məhluluna qələvi əlavə edilməsi çökmənin qarşısını alır. Beləliklə, qüvvətli qələvi ya qüvvətli turş mühitdə zülal ya qüvvətli müsbət və ya mənfi yüklənir. Bundan başqa, belə şəraitdə zülalın qismən hidrolizi baş verir.

Zülalların çökdürmə üsullarının ən çox effektiv nəticəsi onları əhatə edən su qatının dağıdılması zamanı alınır. Bunu zülal məhlulunu qaynatmaq və ya duzlaşdırma ilə əldə etmək olar. Qaynatma zamanı hidrogen əlaqələrinin dağılması və ikincili quruluşun pozulması baş verir. Adətən, qaynatma yolu ilə zülalın çökdürülməsi azacıq turşlaşdırılma və duzlaşdırma ilə yanaşı aparılır. Zülalların çökdürülməsi üsullarını qayıdan və qayıtmayan çökmə olaraq iki yerə bölmək olar. İkinciləri təbii edərəkən zülal molekulunun nativ konformasiyası pozulur. Duzlaşdırma, spirtlə və asetonla (soyuqda) çökdürmə zamanı alınan çöküntünü bioloji

xüsusiyyətlərini itirmədən həlletmə yolu ilə əvvəlki vəziyyətə qayıtmaq olar. Qaynatma, mineral və üzvi turşularla, həmçinin, ağır metal duzları ilə çökdürmə zamanı isə zülal öz bioloji xüsusiyyətlərini itirir.

Təcrübə 7. Zülalların qaynatma yolu ilə çökdürülməsi

İşin məqsədi neytral, turş, qələvi mühitdə və az miqdar NaCl iştirakı ilə qaynatma yolu ilə zülalın çökdürülməsidir.

Lazım olan reaktivlər: 10%-li yumurta zülalı, 2%-li sirkə turşusu, 10%-li qələvi (NaOH), doymuş NaCl məhlulu (ələvələrə bax).

İşin gedişi:

Altı mikrokimyəvi sınaq şüşəsinə 1ml zülal məhlulu töküüb, ikinci, üçüncü sınaq şüşəsinə 1 damla (çox olmaz), dördüncü, beşinci sınaq şüşəsinə 5 damla sirkə turşusu, altıncıya 1 damla qələvi əlavə edirik, üçüncü və beşinci sınaq şüşəsinə əlavə 2 damla doymuş NaCl tökdükdən sonra bütün sınaq şüşələri qaynayana qədər qızdırılır. Hansı şüşədə çöküntü əmələ gəldiyi və intensivliyi (+) işarəsi ilə (1-dən 3-ə qədər) qeyd edilir.

Təcrübə 8. Zülalların ağır metal duzları ilə çökdürülməsi

Duzlaşdırmadan fərqli olaraq ağır metal duzlarının az miqdarı zülalı çökdürür. Zülallar ağır metal duzları ilə qarşılıqlı təsir zamanı onları absorbsiya edir və duzabənzər komplekslər əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu kompleks birləşmələr həmin duzların artıq miqdarı götürüldükdə suda həll olmur. Ağır metal duzları (Pb, Cu, Ag, Hg və b.) zülalı qayıtmayan çökməyə, denaturasiyaya uğradır. Çöküntünün duzlarının artıq miqdarında həll olması adsorbsion peptizasiya adlanır. Bu hadisə zülal hissəciyi üzərində eyni adlı müsbət yüklərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Zülalın ağır metal ionlarını həllolmayan çöküntü halında birləşdirmə qabiliyyəti civə, mis, qurğuşun və duzlarla zəhərlənmə zamanı istifadə olunur. Zəhərlənmə baş verdikdə xəstəyə dərhal süd və ya yumurta ağı verilir. Metallar mədəyə çatmayıbsa və ya hələ sorulmayıbsa müalicə yaxşı nəticə verir. Zülalla birləşmiş zəhərlər qusdurma yolu xəstənin orqanizmindən uzaqlaşdırılır.

Lazım olan reaktivlər və qablar: şüşə çubuqlar, pipetkalar, yumurta zülalı məhlulu, 10%-li CuSO_4 , 5-10%-li qurğuşun asetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

İşin gedişi:

a) CuSO_4 -lə çökdürmə: 1 ml zülal məhlulu üzərinə 5 damla ehtiyatla 10%-li mis sulfat əlavə etdikdə, suda həllolmayan solğun göy rəngli çöküntü alınır. Eyni miqdar zülal məhlulu üzərinə əvvəl 1damla,

sonra 10 damla mis-sulfat tökdükdə duzun artıq miqdarı çöküntünün həll olmasına səbəb olur.

b) Qurğuşun asetatla çökdürmə: 1ml zülal məhluluna 5 damla 5%-li $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ əlavə etdikdə suda həllolmayan, duzun artıq miqdarında həllolan çöküntü alınır. Alınan nəticələri cədvəl şəklində tərtib etmək olar.

Təcrübə 9. Zülalların qatı mineral turşularla çökdürülməsi

Qatı mineral turşular zülalı denaturasiyaya uğradır. Zülalın çökməsi onun hissəciklərinin dehidratasiyası və turşularla kompleks duzlar əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Ortofosfat turşusu çöküntü vermir. Nitrat turşusundan başqa digər mineral turşular artıq olduqda çöküntü həll olur. Bununla əlaqədar olaraq sidiiyın kliniki tədqiqində nitrat turşusu ilə çökdürmə geniş tətbiq edilir (Geller nümunəsi), Bu reaksiyaya, əsasən sidiiyın zülalları Robert-Stolnikov-Brandberq üsulu ilə miqdarca təyin edilir.

Lazım olan reaktivlər: qatı HCl, qatı HNO_3 , qatı H_2SO_4 , zülal məhlulu.

İşin gedişi:

a) Azot turşusu (nitrat turşusu) ilə çökdürmə:

5 damla qatı HNO_3 üzərinə eyni miqdar zülal məhlulu ehtiyatla ələ tökülür ki, iki maye qarışmasın. Məhlulların sərhədində ağ halqa əmələ gəlir. Sonra sınaq şüşəsini qarışdırıb oraya əlavə turşu tökdükdə çöküntünün həll olmadığını müşahidə edirik;

b) sulfat turşusu ilə çökdürmə: eyni qayda ilə bu dəfə sulfat turşusu ilə çöküntü alınır, lakin turşunun artıq miqdarında zülal çöküntüsü həll olur. Çökdürməni qatı xlorid turşusu ilə (HCl) yoxlamalı.

Təcrübə 10. Üzvi turşularla zülalların çökdürülməsi

Üzvi turşular zülalları qayıtmayan çökməyə uğradır. Üçxlorsirkə turşusu – CCl_3COOH və sulfosalisil turşusu $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-(\text{COOH})-(\text{SO}_3\text{H})$ təcrübədə geniş tətbiq olunur. Sulfosalisil turşusu, təbabətdə sidikdə cüzi miqdar zülalı aşkar etmək üçün tətbiq olunur (reaksiyanın həssaslığı 1:50000-dir). Bu turşu zülallarla yanaşı onların parçalanma məhsullarını da çökdürür (yüksəkmolekullu pepton və polipeptidləri), üçxlorsirkə turşusu isə yalnız zülalları çökdürür. Bununla əlaqədar olaraq, qanda olan yüksəkmolekullu polipeptidləri ayırmaq üçün qan zülalını üçxlorsirkə turşusu ilə çökdürürlər. Qanın qeyri-zülal azotunu təyin etmək üçün bu turşu tətbiq olunduqda, zülal azotu və digər azotlu maddələrin (peptidlər, sidik cövhəri, aminturşular və s.) azotunu ayrıca təyin etmək mümkün olar.

Lazım olan reaktivlər və qablar: yumurta zülalı, 20%-li sulfosalisil turşusu, 10%-li üçxlorosirkə turşusu, sınaq şüşələri, ştativ, pipetkalar.

İşin gedişi:

1. Sulfosalisil turşusu ilə çökdürmə: sınaq şüşəsində 1ml zülal məhlulu üzərinə 5-10 damla 20%-li sulfosalisil turşusu əlavə etdikdə zülalın çöküntüsü alınır.
2. Üçxlorosirkə turşusu ilə çökdürmə: sınaq şüşəsində 1ml zülal məhlulu üzərinə 5-10 damla 10%-li üçxlorosirkə turşusu əlavə etdikdə zülalın çöküntüsü alınır.

Təcrübə 11. Üzvi həlledicilərlə zülalların çökdürülməsi

Spirt, aseton, xloroform və digər üzvi həlledicilərlə zülal həll olmayıb çökür. Zülalın təbiətindən asılı olaraq onun çökdürülməsi üçün müxtəlif qatılıqda spirt tələb olunur. Spirt suyu özünə birləşdirərək zülal misellərinin dehidratasiyasına və məhlulda davamsız olmasına səbəb olur.

Zülal məhlulu spirtlə çökdürülərkən zəif turş və ya neytral olmalıdır. Reaksiya NaCl elektroliti olduqda daha yaxşı gedir. NaCl zülal hissəciyinin yükünü ləğv edir. Spirtin aşağı temperaturda zülala təsiri qayıdandır. Çöküntünü tez spirdən azad etsək, zülal öz nativ vəziyyətini saxlayır və yenidən suda həll edilə bilər. Spirtin uzunmüddətli təsiri nəticəsində zülal denaturasiyaya uğrayır.

Lazım olan reaktivlər və qablar: yumurta zülalı məhlulu, etil spirti və ya aseton, doymuş NaCl məhlulu (əlavələrə bax), sınaq şüşələri, ştativ, pipetkalar.

İşin gedişi:

5 damla zülal məhlulu üzərinə 15-20 damla etil spirti və ya aseton əlavə etdikdə məhlul bulanır. Sınaq şüşəsinə 1 damla qatı NaCl tökdükdə bir az sonra zülal çökür. Sınaq şüşəsinə 10 ml zülal məhlulu 5-6 ml etil spirti və ya aseton götürüb şiddətlə çalxalasaq “magma” adlanan susuzlaşmış zülal kütləsi alırıq. İş xloroform məhlulu ilə də aparmaq olar.

Ç a l ı ş m a l a r

1. Zülal nədir?
2. Zülalın rəngli reaksiyalarının əhəmiyyəti nədir?
3. Zülalın çökməsi nə ilə əlaqədardır?
4. Hansı temperaturlarda zülalları çökdürmək olar?
5. Zülalın denaturasiyası nə deməkdir?
6. Zülalların duzlaşdırılması nə deməkdir?
7. Çökdürmə reaksiyalarının təbabət elmi üçün əhəmiyyətinə misal göstərin.
8. Zülalları necə təsnifata bölürlər?

VII FƏSİL

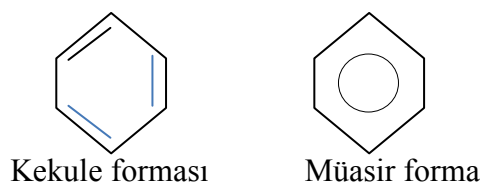
AROMATİK KARBOHİDROGENLƏR

§ 17. BENZOL VƏ HOMOLOQLARI

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 verilmişdir. 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 formulunu C_6H_6 olan karbohidrogendir, buna benzol deyilir. Benzolun xassələrinin öyrənilməsi nəticəsində ona aşağıdakı quruluşlar verilmişdir:



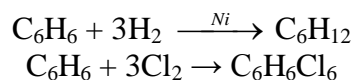
Bu quruluşlar benzolun bütün xassələrini izah edə bilməsə də, təklif edilən bütün quruluşların hamısından çox bu quruluşlar onun xassələrinə uyğun gəlir. Benzoldan bir hidrogen çıxdıqda alınan qalıq C_6H_5 – fenil adlanır.

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.

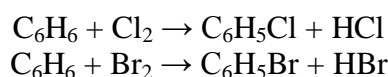
Hofman 1845-ci ildə benzolu daş kömür qatranından almışdır. Benzol suda həllolmayan, sudan yüngül, $80,4^{\circ}C$ -də qaynayan xoş iyli mayedir.

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

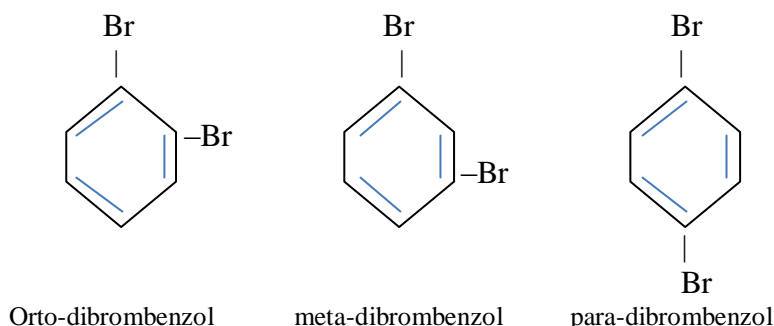
Müəyyən şəraitdə benzol 3 molekul hidrogeni, 3 molekul halogeni özünə birləşdirir.



Benzol əvəz etmə 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:

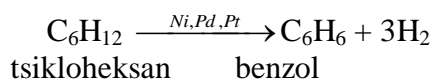


Benzolun və homoloqlarının alınması

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:

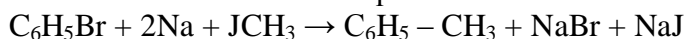
I – yüngül yağ fraksiyası 170⁰C-yə qədər toplanır. Bunun tərkibinin əsas hissəsi benzol, toluol və ksilollardan ibarətdir; fraksiyalı distillə vasitəsilə ksilollar bir-birindən ayrılır.

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

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

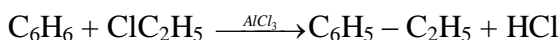
IV – antrasen yağı adlanır, 270-340⁰C-də toplanan məhsuldur. Tərkibində antasen, fenantren və akridin olur.

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 həlledici kimi və motor yanacağı kimi işlədilir.

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

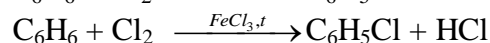
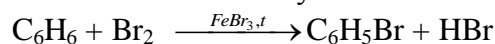
Arenlərin fiziki xassələri. Arenlər suda həll olmur. Benzol adi şəraitdə suda həllolmayan rəngsiz mayedir.

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

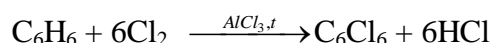
Arenlərin kimyəvi xassələri. Benzol və onun homoloqları üçün əvəzetmə, birləşmə, oksidləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

1. Əvəz etmə reaksiyaları:

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

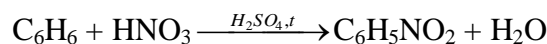


Yod bu tip reaksiyaya daxil olmur. FeCl₃-ü AlCl₃ ilə əvəz etdikdə benzolun bütün hidrogen atomları xlorla əvəz olunur.

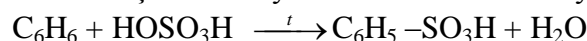


Heksaxlor benzol rəngsiz kristal maddədir, toxumların dərmanlanmasında istifadə olunur.

Benzolun qatı H₂SO₄ iştirakı ilə nitrolaşması da əvəz etmə reaksiyalarına aiddir.

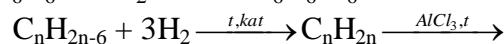
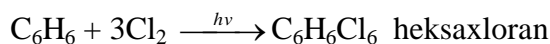


Benzolun sulfolaşma reaksiyası da əvəz etmə reaksiyalarına aiddir.



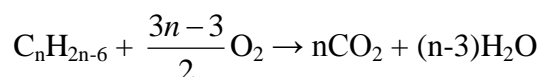
2. Birləşmə reaksiyaları:

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

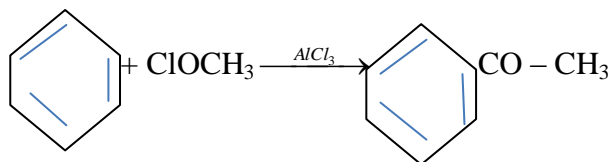


3. Oksidləşmə reaksiyaları:

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



4. Asilləşmə reaksiyası.



Laboratoriya işi № 22

AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

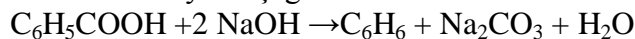
Təcrübə 1. Laboratoriyada benzolun alınması

Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: benzoy turşusu və ya onun natrium duzu – 5 q, natronlu əhəngi – 10 q, qatı nitrat turşusu – 10-20 ml, qatı sulfat turşusu – 10-20 ml, benzol – 100 ml, toluol – 50 ml, naftalin – 6-10 q, yod kristalları, dəmir yonqarları, sınaq şüşələri – 8-10 ədəd, Vyürs kolbası – 2 ədəd, kolbalar – 3-4 ədəd, stəkan.

İşin icrası:

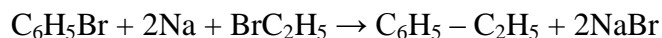
5 q benzoy turşusunu və ya Na-benzoatı, 10 q natronlu əhəngi həvəngdə yaxşı-yaxşı qarışdırıb, onu böyük sınaq şüşəsinə tökməli. Sınaq şüşəsinin ağzını içərisindən qazaparan boru keçən tıxacla bağlamalı. Qazaparan borunun ucunu qəbuledici olan bir stəkanın içərisinə salmalı və həmin stəkanı bir qabda buz ilə soyutmalı. Sonra sınaq şüşəsinə əvvəl zəif, sonra isə güclü alovda qızdırmalı. Qarışıqın rəngi tam tündləşəcək və çökəcək. Bundan sonra alovu kənar etmək lazımdır. Qəbuledicidə ikitəbəqəli məhsul alınır. Üst layda olan benzolu ayırıb, CaCl_2 ilə qurudub distillə etmək lazımdır.

Benzolun qaynama temperaturu $80,1^\circ\text{C}$ -dir. Benzolun laboratoriyada alınması reaksiyası aşağıdakı kimidir:



Distillə olunan benzol qəbuledicidə toplanır. Benzolun iyini, rəngini, suda həll olub-olmadığını, sudan ağır-yüngül olmasını yoxlayıb dəftərə qeyd etməli.

Təsrübə 2. Etil-benzolun sintezi

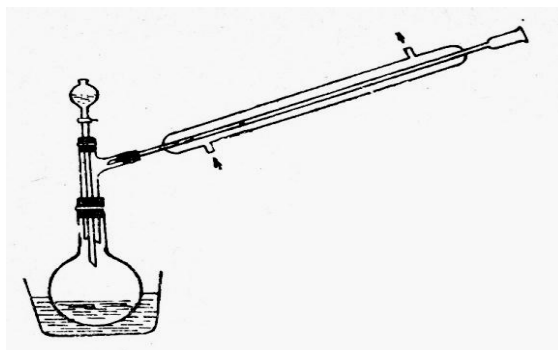


Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: etil-bromid – 21 q, brom-benzol – 21q, metallik natrium – 8 q, etil spirti – 10ml, susuz efir – 50 ml, yumrudibli kolba – 200-250 ml-lik, çini kasa, əkssoyuducu, Libix soyuducusu, su hamamı və yağ hamamı, termometr.

İşin icrası:

Kolbaya efir töküb içərisinə səthi təmizlənmiş və narın doğranmış natrium atılaraq üzərinə damcı qıfından tədricən etilbromidlə brom-benzolun qarışığı əlavə edilir, qarışıq qaynayarsa kolba soyuq suya salınır. Kolba əkssoyuducu ilə birləşdirilir və bir gün sakit buraxılır.

Ertəsi gün əkssoyuducu Libix soyuducusu ilə əvəz edilir və su hamamında efir distillə edilir. Efirin hamısı distillə olunduqdan sonra su hamamı, yağ və ya qum hamamı ilə əvəz edilərək etil-benzol distillə edilir.

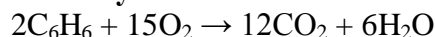


Şəkil 19. Etil-benzolun sintezi üçün qurğu

Etil-benzol kiçik Vyürs kolbasına tökülüb (termometrlə təchiz edilmiş) distillə edilərək 132-136⁰C-də qaynayan fraksiya toplanır. 10 q etilbenzol alınmalıdır. Təmiz etilbenzol 135⁰C-də qaynayı.

Distillə kolbasındakı qalıqın (Na) üzərinə spirt tökülüb çalxalanır, natrium tamamilə həll olub qurtardıqdan sonra su boşaldılır.

Təcrübə 3. Benzolun yanması



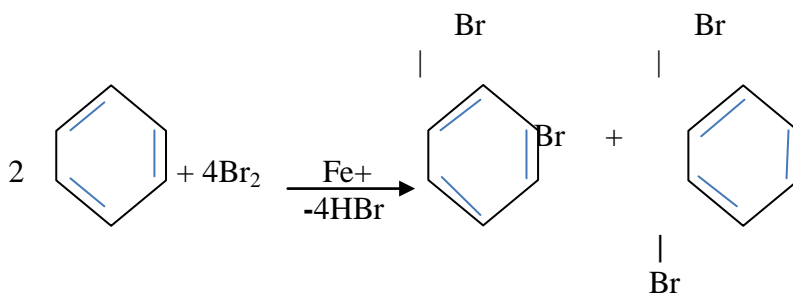
Lazım olan reaktivlər və qablar: benzol –5 ml, çini kasa və metal ştativ.

İşin gedişi:

2 ml benzolu çini kasaya və ya metal ştativin oturacağına töküb yanar çöp ilə yandırmalı. Benzol alışıb hisli alovla yanır.

Təcrübə 4. Katalizatorun təsiri ilə benzolun bromlaşması

Təcrübə sorucu şkafda aparılmalıdır. Katalizator olaraq dəmir götürüldükdə orto-dibrombenzol ilə para-dibrombenzol qarışığı alınır.



Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: benzol – 15 ml, brom – 5-6 ml, bir neçə yod kristalı, dəmir yonqarları – 1-2 q, ammonium-hidroksidin 10%-li məhlulu – 50 ml, sınaq şüşələri, silindr və ya Erlenmeyer kolbası 100-150 ml-lik, qazaparan boru, rezin tıxac.

İşin icrası:

A. Sınaq şüşəsinə 5 ml benzol töküb üzərinə 1 ml brom əlavə edilərək çalxalanır. Brom benzolda yaxşı həll olur, hidrogen-bromid çıxır, bromun rəngi itmir. Qarışığa bir az dəmir yonqarları atıb, sınaq şüşəsinin ağzına qazaparan boru keçirilmiş rezin tıxac geydirilir. Qazaparan borunun ucu içərisinə ammonium-hidroksid məhlulu tökülmüş silindr və ya Erlenmeyer kolbasına salınır.

Qazaparan borunun ucu ammonium-hidroksid məhlulunun səthindən bir az hündür olmalıdır. Reaksiya qarışığı çalxalandıqda hidrogen-bromid şiddətlə çıxıb ammonium-hidroksidlə birləşir. 15-20 dəqiqə keçdikdən sonra sınaq şüşəsindəki qarışıq suya tökülüb qarışdırılır. Bu zaman dibrombenzol suyun dibinə çökəcəkdir.

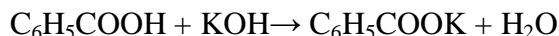
A. Sınaq şüşəsinə 3 ml brom töküb, üzərinə 8-10 ml benzol əlavə edərək çalxalanır; hidrogen-bromidin çıxması müşahidə edilmir. Qarışığa bir neçə yod kristalı atıb, sınaq şüşəsinin ağzına şüşə boru keçirilmiş tıxac taxılır. Şüşə borunun ucu içərisində ammonium-hidroksid olan qaba salınır. Qarıışıq çalxalandıqda şiddətlə hidrogen-bromid çıxır.

Təcrübə 5. Toluolun oksidləşməsi

Benzol özü çətin oksidləşir. Lakin onun homoloqları oksidləşdiricilərin iştirakı ilə asan oksidləşir. Toluol oksidləşib benzoy turşusunu əmələ gətirir:



Sonra alınmış benzoy turşusu KOH ilə reaksiyaya girib duz əmələ gətirir:



Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: toluol – 5 ml, kalium-permanqanat məhlulu – 30 ml, sulfat turşusunun 10%-li məhlulu – 30 ml.

İşin icrası:

Erlenmeyer kolbasına toluol töküb, üzərinə sulfat turşusu və sonra kalium-permanqanat məhlulu əlavə edilib su hamamında qızdırılır. Nəticədə məhlulun bənövşəyi rəngi yox olur.

Məhlul isti ikən süzülür və filtratdan 5 ml çini kasaya tökülüb buxarlandırılır. Bu zaman nə müşahidə edilir?

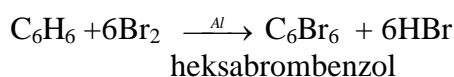
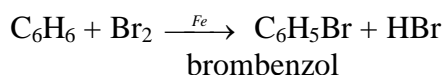
Təcrübə 6. Aromatik karbohidrogenlərin halogenlə reaksiyasına katalizatorun təsiri

Müqayisə üçün paralel olaraq, təcrübəni benzol və toluol ilə aparılmalıdır. Sınaq şüşəsinə 3 ml benzol tökülməli, həmin həcmdə bromun CCl₄-də olan məhlulunu əlavə etməli. Sonra qarışığı qarışdırmalı. Qarışığı 4 hissəyə bölməli. I sınaq şüşəsinə iki ədəd yod kristalı, II- Al parçası, III- Fe qırıntısı əlavə etməli. IV sınaq şüşəsinə isə katalizator əlavə edilmir.

Həmin təcrübəni toluolla da aparmaq olar:

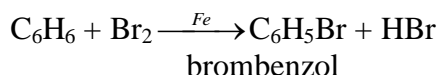
Hansı sınaq şüşəsində bromlaşma reaksiyası daha intensiv gedir? Bromlaşma benzolla, yoxsa toluolla daha tez gedir?

Reaksiyaların tənliyi aşağıdakı kimidir:



Dəmir və alüminium katalizatorları olan sınaq şüşələrində reaksiyanın gedişi aydın müşahidə olunur. Toluolla reaksiya daha şiddətli gedir.

Təcrübə 7. Brombenzolun alınması



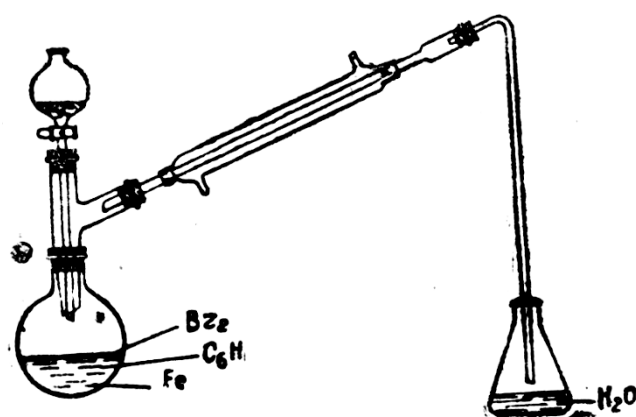
Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: brom – 6 ml, benzol – 14 ml, dəmir yonqarları – 0,5 q, natrium-hidroksidin duru məhlulu – 20 ml, kalsium-xlorid – 4,5 q, etil spirti – 5-6 ml, yumrudibli kolba – 100-150 ml-lik, damcı qıfı, əyri uzun şüşə boru, Erlenmeyer kolbası, ayırıcı qıf, kiçik Vyürs kolbası – 50-100 ml-lik, hava soyuducusu, termometr, saat şüşəsi, süzgəc kağızı, ikiboğazlı paylayıcı.

İşin icrası:

İri sınaq şüşəsinə 5 ml benzol, 1 q dəmir qırıntıları və 2 ml brom tökməli. Əvvəlcə elə etmək lazımdır ki, reaksiya şiddətli getməsin, ona görə damcıları ehtiyatla tökməli, ağzını tıxacla bağlayıb ştativə bərkitməli və su hamamında qızdırmalı. Şüşə borunun açıq ucuna isladılmış göy rəngli lakmus kağızı qoymalı. Lakmus kağızının rənginin dəyişməsi baş verənə qədər qarışığı qızdırmalı. Alınan hidrogen-bromid natronlu əhənglə udulur və burada istiliyin ayrılması müşahidə olunur, əhəngin rəngi sarılır. 10-15 dəqiqədən sonra mayenin səthində bromla məxsus olan

qonur rəng itir. Sonra sınaq şüşəsini isti su hamamında (60-70°C) bir neçə dəqiqə qızdırmalı və qarışığı soyuq su ilə soyutmalı. Reaksiya nəticəsində alınan qırmızı rəngli yağabənzər mayeni təmiz sınaq şüşəsinə süzmək, sonra soda məhlulu ilə çalxalamaq, sonrakı mərhələdə isti su ilə yumaq lazımdır. Brombenzol sudan ağır olduğu üçün onu pipetlə götürüb təmiz sınaq şüşəsinə keçirməli, quru CaCl₂ ilə qurudub destillə etməli.

Qurutmanı tezləşdirmək üçün sınaq şüşəsi isti suda qızdırılır. Bu vaxt maye şəffaflaşır (şəkil 20).



Şəkil 20. Brombenzolun sintezi üçün qurğu

Mayeni başqa bir kolbaya boşaldıb, içərisinə 1-2 parça şüşə qırıntıları atıb, ağzına termometrlə təhciz edilmiş tıxac taxıb distillə etməli. Nəticədə aşağıdakı fraksiyalar alınır:

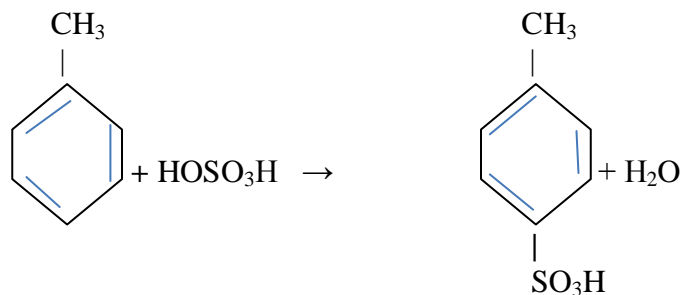
I fraksiya 140°C-yə qədər; bu fraksiyanı atmalı, çünki bu fraksiyada reaksiyaya girməmiş benzol vardır;

II fraksiya 140-160°C toplanan fraksiya brombenzoldur.

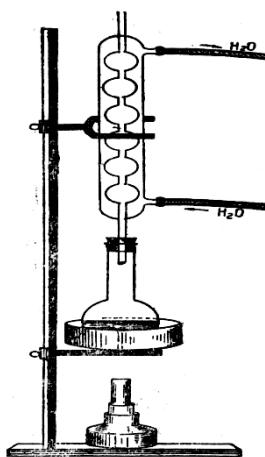
Kolbada qalan mayeni saat şüşəsinin üzərinə tökməli. Maye soyuduqda kristallaşır, bu dibrombenzolun kristallarıdır. Burada alınan dibrombenzolların tərkibində otaq temperaturunda kristal halında olan p-dibrombenzol vardır. Bu halı onların ərimə temperaturunda olan fərqlə görə aydın görmək olar. O-izomer +6°C, m-izomer- (-7°C), p-izomer 87°C-də əriyir. Kristalları süzgəc ilə qurutmaq olar. Sonra az miqdarda spirtlə kristallaşdırıb təmizləmək lazımdır.

140-160°C-də toplanan fraksiyanı destillə etməklə 155-156°C-də qaynayan təmiz brombenzolu almaq olar. Təmiz brombenzol sudan ağır, 156,2°C-də qaynayan mayedir.

Təcrübə 8. Sulfotoluolun sintezi



Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar: toluol–10 ml, qatı sulfat turşusu – 30 ml, natrium-hidrokarbonat – 20 q, natrium-xloridin doymuş məhlulu, natrium-xlorid – 30 q, uzunboğazlı yumrudibli kolba – 150-200 ml-lik, əkssoyuducu, saxsı boşqab qırıntıları, stəkan – 200-250 ml-lik, süzgəc kağızı, qıf, Buxner qıfı.



Şəkil 21. Sulfotoluolun sintezi üçün qurğu.

İşin icrası:

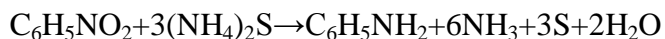
Toluol benzola nisbətən asan və tez sulfolaşır, sulfo qrup metil radikalına görə para və qismən orto vəziyyətə daxil olur.

Kolbada toluol ilə sulfat turşusu qarışdırılıb içərisinə saxsı boşqab qırıntıları salınır və kolba əkssoyuducu ilə birləşdirilir. Qarışıq daima qarışdırılmaqla su hamamında qızdırılır. Hər 2-3 dəqiqədən bir qarışdırma davam etdirilir. Bir saata qədər toluol sulfat turşusunda həll olmalıdır. Toluol tamamilə həll olduğdan sonra içərisində qarışıq olan kolba su kranı altında soyudulur və içərisində 100 ml su olan stəkana boşaldılır. Kolba az miqdar su ilə yaxalanıb stəkandakı məhsul üzərinə əlavə edilir. Stəkana

tökülmüş qarışıq kristallaşsa qızdırılır. Məhlulu neytrallaşdırmaq üçün üzərinə hissə-hissə 20 q natrium-hidrokarbonat əlavə edilib qaynayana qədər qızdırılır. Duzun tamamilə həll olması üçün stəkana bir az su tökmək olar. Məhlul süzülüb kasada buzla soyudulur və əmələ gələn toluol-sulfo turşunun natrium duzunun kristalları Buxner qıfından süzülür. Stəkanın divarlarına yapışan kristallar Buxner qıfındakı kristallara qatılır. Çöküntü natrium-xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulub süzgəc kağızı arasına yığılır və sıxılaraq qurudulur. Alınan duza xlorid turşusu ilə təsir etməklə toluolsulfo turşunun özünü almaq olar.

Təcrübə 9. Anilin alınması

N.N.Zinin 1842-ci ildə nitrobenzolun ammonium-sulfidlə qarşılıqlı təsirindən anilin almışdır.



Hal-hazırda anilin nitrobenzolun qalay və ya dəmirlə xlorid turşusu vasitəsilə reduksiya edilməsindən alınır:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 7\text{HCl} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 14\text{HCl} + 3\text{Sn} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + 3\text{SnCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Lazım olan reaktivlər, qablar və cihazlar. Nitrobenzol – 18 q, dəmir yonqarları – 30 q, qatı xlorid turşusu – 90 ml, natrium – hidrokسيد – 6-8 q, natrium-xlorid – 10-12 q, kalium-hidrokسيد – 6-8 q, efir – 25-30 ml, stəkan, sınaq şüşəsi, şüşə boru – 25-30 sm, su hamamı, ayırıcı qıf.

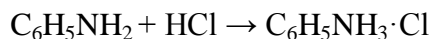
İşin icrası:

Balaca bir kolbaya (150 ml) 2 ml nitrobenzol tökün və 5 q sink qırıntısı atın. Kolbanın ağzını şaquli istiqamətlənmiş soyuducu ilə bağlayın və çalxalamaqla 9 ml qatı HCl damcı-damcı əlavə edin. HCl-u tam əlavə edəndən sonra kolbanı 20-25 dəqiqə qızdırın. Nitrobenzolun iyi itir. Qarışığı soyudun, üzərinə 10 ml su və qatı qələvi məhlulu əlavə edin (məhlulda qələvi mühit yaranana kimi), belə ki, çöküntüdə olan qalay duzları həll olsun. Bundan sonra kolbada olan anilini (su ilə qarışıq) distillə edin. Distillə zamanı anilin qəbulediciyə su ilə birlikdə toplanır. Bir azdan anilin sudan ayrılıb sınaq şüşəsinin dibində toplanır.

Anilini təmizləmək üçün onu sınaq şüşəsinin dibindən pipetlə götürüb quru qaba tökün, içərisinə bərk qələvi atmaqla qurudun və bundan sonra distillə edin.

Təcrübə 10. Anilinin xassələri

Anilin əsasi xassəlidir, turşularla birləşib duz əmələ gətirir. Məsələn;

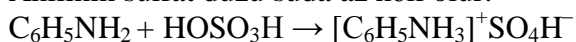


Lazım olan reaktivlər və qablar. Anilin – 10 ml, xlorid turşusu – 10 ml, duru sulfat turşusu – 5 ml, bromlu su – 5-10 ml, kalium-hid-roksidin spirtdə doymuş məhlulu – 2 ml, xloroform – 2 ml, kalium-bixromatın 10%-li məhlulu – 5 ml, sınaq şüşələri – 8-10 ədəd.

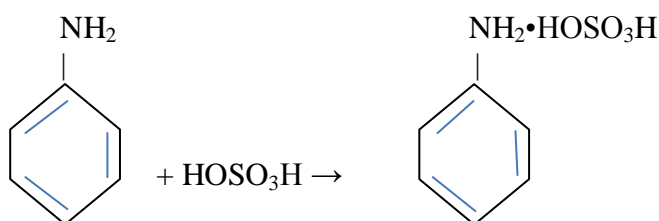
İşin icrası:

A. Sınaq şüşəsinə 5-6 ml təmiz su tökülüb üzərinə bir neçə damcı anilin əlavə edilərək çalxalanılır və sonra qarışıqda bir neçə damcı xlorid turşusu əlavə edilir. Bu zaman şəffaf məhlul alınır, bu anilinin xlorid turşusu ilə əmələ gətirdiyi duzdur.

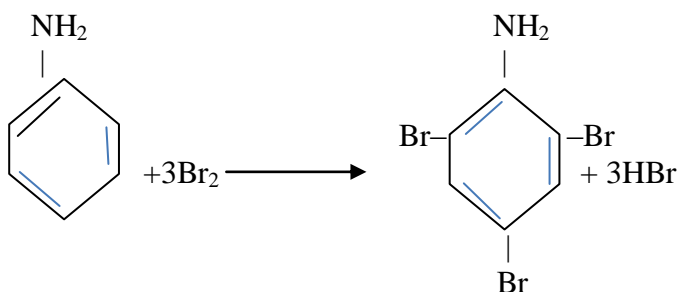
Anilinin sulfat duzu suda az həll olur:



B. Sınaq şüşəsinə 1-2 ml anilin töküb üzərinə 0,5-1 ml duru sulfat turşusu əlavə edilir. Nəticədə anilin sulfat duzu alınır.



C. Sınaq şüşəsində 1 ml anilinlə 5 ml su qarışdırılıb üzərinə damcı-damcı 5 ml bromlu su əlavə edilərək çalxalanır, bu zaman ağ-sarımtıl çöküntü şəklində tribromanilin alınır.

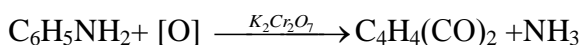


Təcrübə 11. Anilin oksidləşməsi

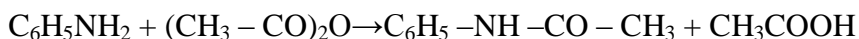
İşin gedişi:

Çini kasada 10 damcı sulfat turşusu ilə 5 damcı anilin qarışdırılıb üzərinə 10 damcı kalium-bixromatın 10%-li məhlulu əlavə edilir və şüşə çubuqla qarışdırılır.

Bunun nəticəsində anilin oksidləşir, əvvəlcə yaşıl kütlə əmələ gəlir, get-gedə göyərir və nəhayət, qaralır. Bu boya "qara anilin" adı ilə gön, dəri və parçaların boyanması üçün işlədilir.



Təcrübə 12. Asetanalidin sintezi



Lazım olan reaktivlər və qablar: anilin – 12,4 q, sirkə anhidridi – 16,6 ml, qatı xlorid turşusu – 11,5 ml, natrium-asetat – 20 q, aktiv kömür – 3-4 q, stəkan, süzgəc kağızı, termometr, kolba, Buxner qıfı, buz.

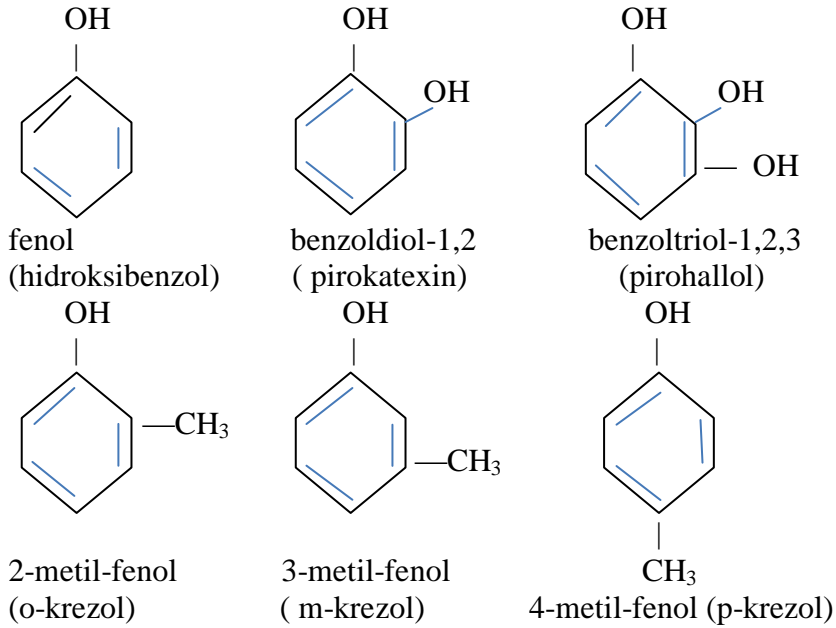
İşin gedişi:

Stəkana 335 ml su töküb üzərinə qatı xlorid turşusu və sonra daima qarışdırmaqla anilin əlavə edilir, bu zaman rəngli qarışıq əmələ gələrsə, içərisinə aktiv kömür atıb 5-6 dəqiqə qarışdırılır və sonra süzülür. Şəffaf məhlul 50⁰C-yə qədər qızdırılıb üzərinə sirkə anhidridi əlavə edilərək həll olunana kimi qarışdırılır. Sonra dərhal üzərinə natrium-asetatın 64 ml suda məhlulu əlavə edilib yaxşı qarışdırılaraq buzla soyudulur. Bu zaman asetanalidin kristalları çökəcəkdir. Çöküntü Buxner qıfından süzülür və buzlu su ilə yuyulub, sonra qurudulur.

Kristallar təmiz olmadıqda isti suda həll edərək soyudub yenidən kristallaşdırmalı. Asetanalid 114⁰C-də əriyir.

§ 18. FENOLLAR

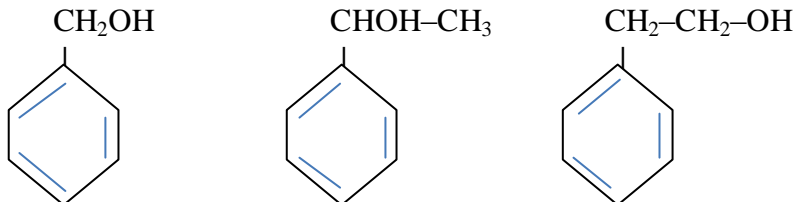
Aromatik karbohidrogenlərin benzol nüvəsindəki hidrogen atomlarının bir və bir neçə hidroksil qrupu ilə əvəz olunmasından alınan üzvi maddələrə **fenollar** deyilir.



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 maddələr aromatik spirtlərə aiddir.

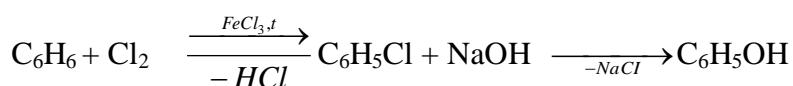
Aromatik spirtlərin kimyəvi xassələri biratomlu spirtin kimyəvi xassələrinə oxşayır.



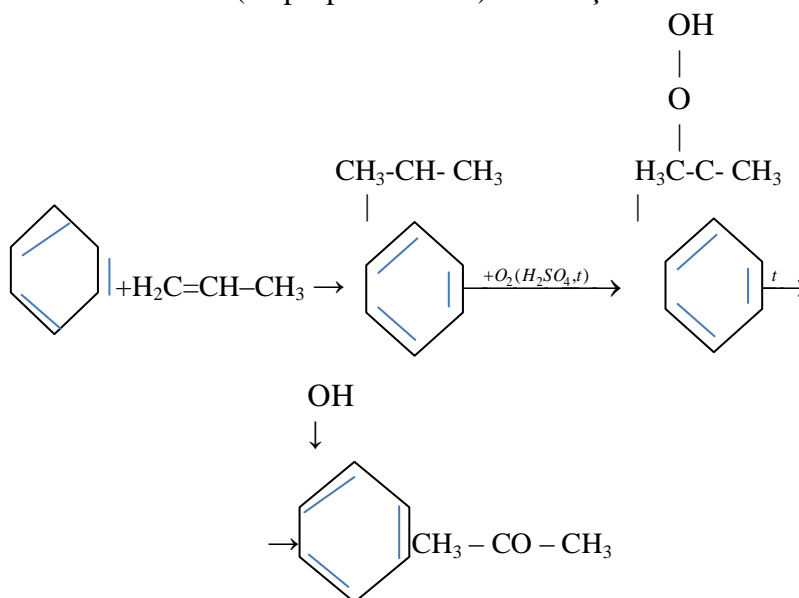
Fenolların quruluşu. Fenolda benzol nüvəsindəki bütün karbon atomları (altısı da) sp^2 hibridləşmə halındadır. Yəni, fenol molekulunda 18 sp^2 hibrid orbital, 5 σ_{sp^2-s} rabitəsi var. Fenol molekulunda benzol nüvəsi hidroksil qrupundakı (-OH) oksigen atomunun bölünməmiş p-elektron cütünü özünə cəzb 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 məhlulunu bəzən karbol turşusu da 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.



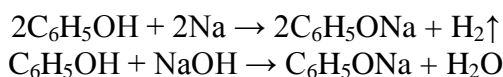
3. Kumolun (izopropilbenzolun) oksidləşməsi ilə.



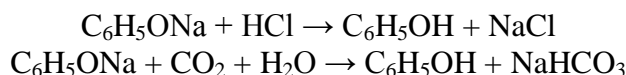
Fiziki xassələri. Fenol xarakterik kəskin iyli, rəngsiz, kristal maddədir, $49,9^0C$ -də əriyir. Soyuq suda az, 70^0C -də isə istənilən nisbətdə həll olur. Fenol çox zəhərli, güclü antiseptikdir, mikroorqanizmləri məhv etmək xassəsi vardır. Dəriyə düşdükdə gec sağalan yaralar əmələ gətirir.

Kimyəvi xassələri. Hidroksil qrupunun daxil olduğu reaksiyalar. Kimyəvi xassələrinə görə fenollar spirtlərdən fərqlənir. Fərqli 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.

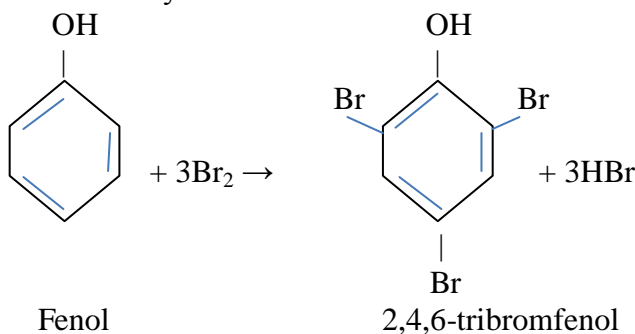


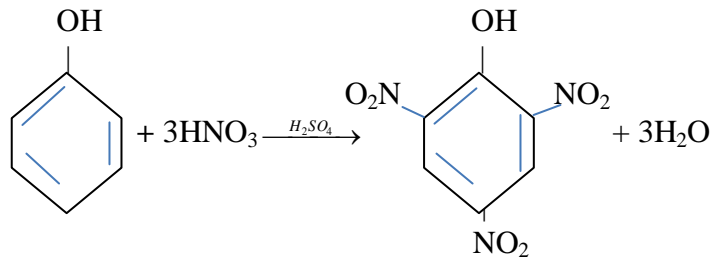
Fenolun dissosiasiya dərəcəsi suyun və doymuş spirtlərin dissosiasiya dərəcəsindən çoxdur. Lakin o zəif turşudur. Bu səbəbdən fenolyatlar asanlıqla mineral və hətta karbonat turşusunun təsirindən parçanır.



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, katalizatorsuz bromlu su və nitrat turşusu ilə reaksiyaya daxil olub 2, 4, 6 vəziyyətində əvəz olunmuş fenol törəmələri əmələ gətirir:

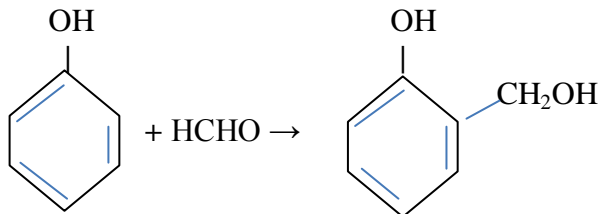
Fenolda benzol nüvəsinin hidroksil qrupuna təsirini onun qələvilərlə neytrallaşma reaksiyasına daxil olması, əksinə hidroksil qrupunun benzol nüvəsinə təsiri isə Br, HNO₃ ilə 2,4,6 vəziyyətində əvəz etmə reaksiyasına daxil olması əks etdirir.





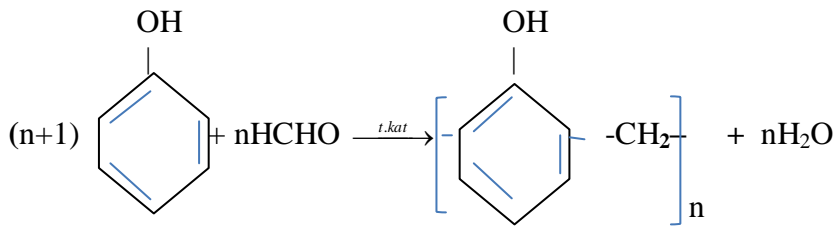
Pikrin turşusu

Hidroksil qrupunun benzol nüvəsinə təsiri fenolun formaldehidlə (CH_2O) reaksiyasında özünü göstərir. Reaksiya qələvi və ya turşu iştirakı ilə qızdırdıqda gedir.

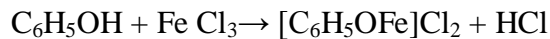


Fenolformaldehyd (oksümetilfenol)

Fenol, formaldehidlə polikondensləşmə reaksiyasına daxil olur.



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



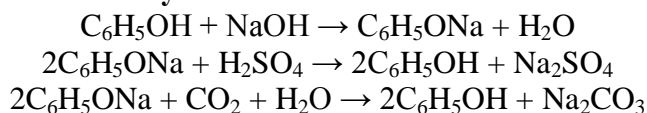
Fenolun tətbiqi. Fenol, fenol formaldehyd qatranının, plastik kütlələrin, boyaların, dərmanların, partlayıcı maddələrin, kapronun, adipin turşusunun, antioksidləşdirici aşqarların alınmasında istifadə olunur. Fenol güclü antiseptik maddə olduğundan dezinfeksiyaedici kimi tətbiq olunur.

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

Laboratoriya işi № 23

FENOLLARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Fenolyatın hazırlanması



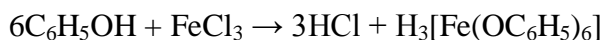
Lazım olan reaktivlər və qablar: kristallik fenol – 6 q, natrium və ya kalium-hidroksidin 5%-li məhlulu – 100 ml, 20%-li sulfat turşusu – 50 ml, Kipp cihazından karbon qazının alınması, kolba və ya silindr – 3-4 ədəd, damcı qıfı, rezin və şüşə borular.

İşin gedişi:

Kolba və ya silindrə fenol töküb daima qarışdırmaqla üzərinə qələvi məhlulu əlavə edilir. Alınan fenolyat məhlulu iki hissəyə ayrılıb, birinin üzərinə damcı qıfından sulfat turşusu məhlulu əlavə edilir, digər hissəyə isə Kipp cihazından karbon qazı buraxılır. Hər iki qabda yağ damcıları şəklində fenol görünür.

Deməli, qələvinin təsirindən fenolyat alınır, bu da turşunun təsirindən fenola parçalanır.

Təcrübə 2. Dəmir (III) xloridin fenola təsiri

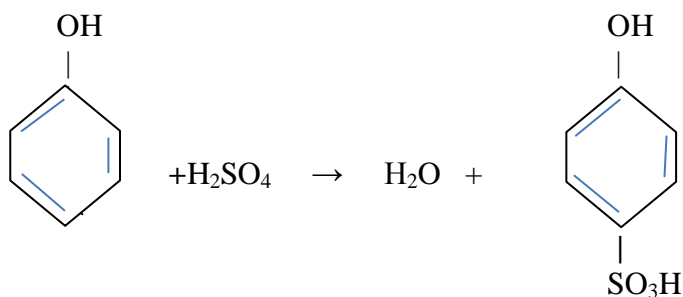


Lazım olan reaktivlər və qablar: fenolun 1%-li məhlulu – 25 ml, dəmir (III) xloridin 1%-li məhlulu – 5 ml, etil spirti – 10 ml, xlorid turşusunun 5%-li məhlulu – 5 ml, natrium- hidroksidin 5%-li məhlulu – 5 ml, kolbalar və silindrlər, pipet.

İşin gedişi:

Kolbaya fenol məhlulu töküb, üzərinə pipet ilə dəmir (III) xlorid məhlulu əlavə edilir. Bu zaman dərhal bənövşəyi rəngli dəmir (III) fenolyat kompleks birləşməsi alınır. Əmələ gələn rəngli məhlulu üç kolbaya tən bölüb, birinin üzərinə 10 ml etil spirti, ikincisinə 5 ml xlorid turşusu, üçüncüyə isə 5 ml qələvi məhlulu əlavə edilib çalxalanır. Hər üç kolbada bənövşəyi rəngli məhlullar rəngsizləşir. Bunun səbəbini izah etməli.

Təcrübə 3. Fenola qatı sulfat turşusunun təsiri



Lazım olan reaktivlər və qablar: kristallik fenol – 2 q, qatı sulfat turşusu – 10 ml, kolba – 100 ml-lik, su hamamı, sınaq şüşələri.

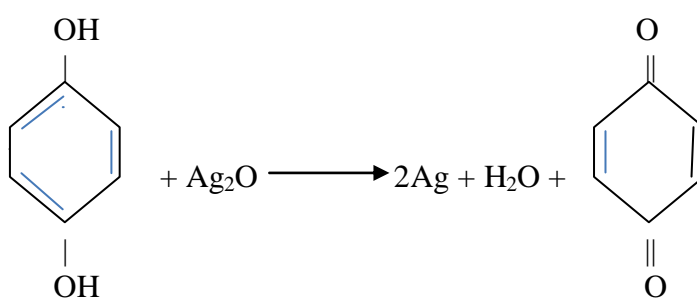
İşin gedişi:

Fenolu kolbaya töküb, üzərinə sulfat turşusu əlavə edilir və fenol həll olana kimi çalxalanır. Fenol həll olduqdan sonra qarışıqdan bir neçə damcı sınaq şüşəsindəki 1-2 ml suyun içərisinə tökülür, bu zaman fenol suda bulantı şəklində ayrılır. Sonra qarışıq qaynar su hamamında 6-8 dəq. qızdırılıb, soyudulur və başqa qabda olan 20-25 ml suya boşaldılır. Bu zaman bulantı əmələ gəlmir və məhlul fenol iyi vermir.

Təcrübə 4. İkiatomlu fenolların oksidləşməsi

Bütün fenollar şiddətli oksidləşdiricilərin təsirindən oksidləşir. Çoxatomlu fenollar daha asan oksidləşir. Onlar gümüşü və başqa metalları duzlarından reduksiya edir.

Hidroksinonun oksidləşməsindən xinon alınır:



Lazım olan reaktivlər və qablar: gümüş-nitratın 1%-li məhlulu – 20 ml, hidroksinonun 1%-li məhlulu – 10 ml, pirohal-lolun 1%-li məhlulu – 10 ml, ammonium-hidroksid, sınaq boruları.

İşin gedişi:

İki sınaq şüşəsi götürüb hər birinə gümüş-nitratın məhlulundan 5 ml töküb, üzərinə əvvəlcə əmələ gələn çöküntü həll olana kimi, ammonium-hidroksid əlavə edilir. Sonra sınaq şüşəsindəki qarışığın birinə hidroxinon məhlulundan, digərinə isə pirohallol məhlulundan 5 ml əlavə edilir. Bu zaman hər iki sınaq şüşəsində gümüşün qara rəngli çöküntüsü əmələ gəlir.

Ç a l ı ş m a l a r

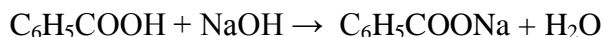
1. Aromatik oksibirləşmələrin ilk nümayəndəsi hansılardır və onlar necə adlanır?
2. Biratomlu fenollar hansı üsullarla alınır?
3. Fenolların spirtlərdən fərqli olaraq turşuluq xassəsi göstərməsi necə izah edilir?
4. Fenolların əsas kimyəvi xassələri hansılardır?
5. İkiatomlu fenollar nə kimi xarakterik xassələrə malikdir?

§ 19. AROMATİK TURŞULAR

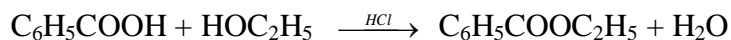
Molekulunun tərkibi aromatik radikal və bununla birləşmiş karboksil qrupundan ibarət olan üzvi birləşmələrə isə aromatik turşular deyilir.

Aromatik turşuların ən sadə nümayəndəsi benzoy turşusudur - C_6H_5COOH .

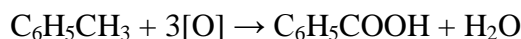
Benzoy turşusu ağ rəngli kristallik maddədir, soyuq suda pis, isti suda yaxşı həll olur. Sublimə edir, $121^{\circ}C$ -də əriyir. Benzoy turşusu qələvilərlə duz əmələ gətirir.



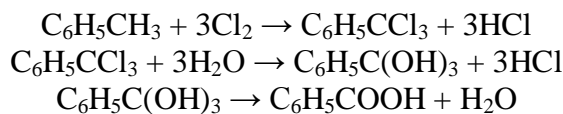
Benzoy turşusunun spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən mürəkkəb efir alınır:



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.

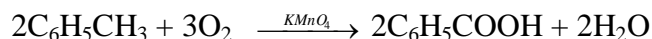


Laboratoriya işi № 24

AROMATİK TURŞULARA AİD TƏCRÜBƏLƏR

Təcrübə 1. Benzoy turşusunun alınması

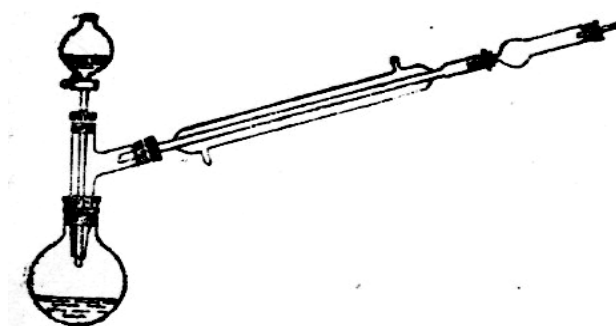
Toluolun oksidləşməsindən benzoy turşusunun alınması:



Lazım olan reaktivlər və qablar: toluol – 4 ml, kalium-permanqanatın 5%-li məhlulu – 250 ml, sulfat turşusu – 6 ml, damcı qıfı, su hamamı, çini kasa, hava soyuducusu, Libix soyuducusu, süzgəc kağızı, qıf, yumrudib kolba, ikiboğazlı paylayıcı, ştativ.

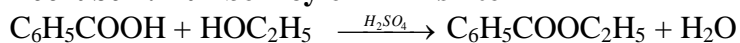
İşin gedişi:

İçərisinə toluol və kalium-permanqanat məhlulu tökülmüş kolba su hamamına salınıb metal ştativə bərkidilir, kolbanın ağzına ikiboğazlı paylayıcı taxılır. Paylayıcının bir borusuna soyuducu, digərinə isə damcı qıfı keçirilir. Kolbadakı qarışıq üzərinə damcı qıfından sulfat turşusu əlavə edilib məhlul rəngsizləşənə qədər qaynar su hamamında qızdırılır. Məhlul rəngsizləşdikdən sonra əks-soyuducu Libix soyuducusu ilə əvəz edilib reaksiyaya girməyən toluol distillə edilir. Məhlul isladılmış süzgəc kağızından süzülüb, filtrat soyudulur. Bu zaman benzoy turşusu duzunun kristalları çökəcəkdir. Süzməklə kristallar ayrılıb bir neçə dəfə soyuq su ilə yuyulur və süzgəc kağızı arasında qurudulur. Təmiz benzoy turşusu 120-121⁰C-də əriyir (şəkil 22).



Şəkil 22. Benzoy turşusunu almaq üçün qurğu

Təcrübə 2. Etil-benzoy efirinin sintezi



Lazım olan reaktivlər və qablar: benzoy turşusu – 6 q, etil spirti – 25-30 ml, qatı sulfat turşusu – 5 ml, yumrudibli kolba, su hamamı, əkssoyuducu, hava soyuducusu, silindr və ya Erlenmeyer kolbası.

İşin icrası:

Kolbaya benzoy turşusu tökülüb üzərinə əvvəlcə spirt və sonra qatı sulfat turşusu əlavə edilərək əks-soyuducu ilə birləşdirilir və su hamamında 20-30 dəq. qızdırılır. Sonra əks-soyuducu hava soyuducusu ilə əvəz edilib etil-benzoy efiri distillə edilir. Təmiz etil-benzoy 213⁰C-də qaynayır.

Çalışmalar

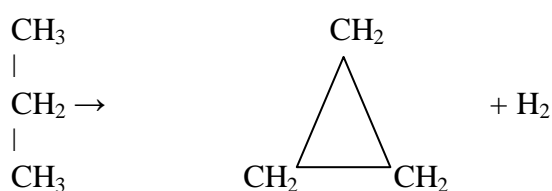
1. Nə üçün bu birləşmələr doymamış tsikloparafinlərdən ayrılıb ayrıca sinifdə – aromatik birləşmələr sinfində öyrənilir?
2. Aromatik karbohidrogenlərin ilk nümayəndələri hansılardır və onlar necə adlandırılır?
3. Aromatik karbohidrogenlərin nə kimi təbii mənbələri var?
4. Aromatik karbohidrogenləri sənayedə və laboratoriyada hansı üsullarla almaq olar?
5. Benzolun Kekule formulunun hansı çatışmaz cəhətləri var?
6. Benzolun müasir quruluşu necə təsəvvür olunur?
7. Benzol və homoloqlarının birləşmə reaksiyalarına çətin girməsi necə izah edilir?
8. Benzol və onun homoloqlarının oksidləşmə reaksiyalarının nə kimi özünəməxsus xüsusiyyətləri vardır?
9. Aromatik karbohidrogenlərin elektrofil əvəzlənmə reaksiyaları hansı qanunauyğunluqlara malikdir?
10. Aromatik sulfoturşuların üzvi sintezdə əhəmiyyəti nədir?

VIII FƏSİL

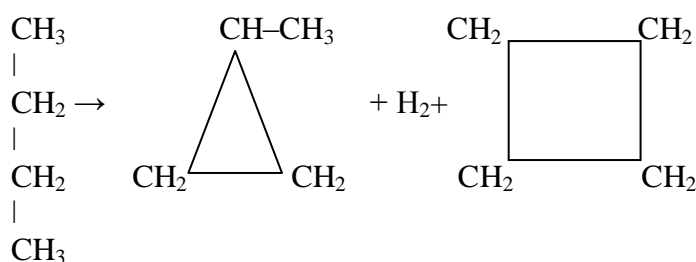
KARBOTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

§ 20. ALİTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

Alitsiklik birləşmələri doymuş karbohidrogenlərin qonşu olmayan karbonlarından iki hidrogen qoparmaqla almaq olar. Propandan iki hidrogen qoparmaqla trimetilen və ya tsiklopropan:



Butandan tetrametilen və ya tsiklobutan və metiltrimetilen və metiltsiklopropan alınır:



Yuxarıdakı misallardan anlaşılır ki, bunlar halqada metilen (CH_2) qruplarının sayından asılı olaraq, trimetilen, tetrametilen, pentametilen və ya ümumiyyətlə, polimetilen karbohidrogenləri, ya da tsikloparafinlər adlanır. Cenevrə üsulu ilə bunlara tsikloalkanlar, ayrı-ayrı nümayəndələrinə isə halqadakı karbonların sayına müvafiq olaraq tsiklopropan, tsiklobutan, tsiklopentan deyilir.

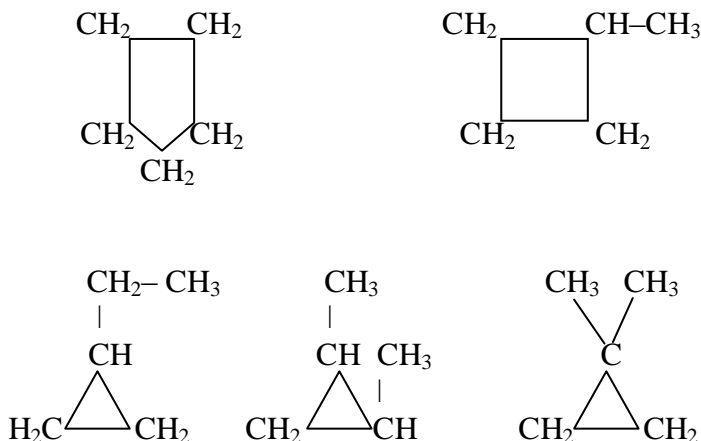
Təbiətdə rast gəlinən və yaxşı öyrənilmiş tsikloparafinlərin halqasında beş (tsiklopentan) və altı (tsikloheksan) karbon atomu olur. Ancaq halqada karbonların miqdarı çox da ola bilər. Halqasında 10-34-ə qədər karbonu olan tsiklik ketonlar Rujiçka tərəfindən sintez edilmiş və öyrənilmişdir.

ALİTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRDƏ İZOMERLİK

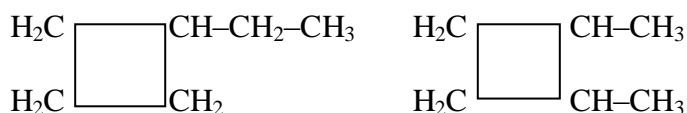
Tsikloparafinlər və onların törəmələrində aşağıdakı izomerlik növlərinə rast gəlinir:

1. *Nüvə izomerliyi.* Tsiklik birləşmələr təkcə “nüvədən” (karbonlu halqadan) və ya nüvə ilə “yan zəncir”-dən ibarət ola bilər. Eyni empirik formullu tsiklik birləşmə müxtəlif nüvələrə malik olarsa, onlar *nüvə izomerləri* adlanır. Empirik formulları C_4H_8 olan qapalı birləşmənin tsiklobutan və metiltsiklopropan kimi bir-birindən nüvələri ilə fərqlənən iki izomeri vardır. Bunlardan biri üçtaqımlı (üçkarbonlu) tsiklopropan, digəri isə dördtaqımlı (dördkarbonlu) tsiklobutan nüvəsinə malikdir.

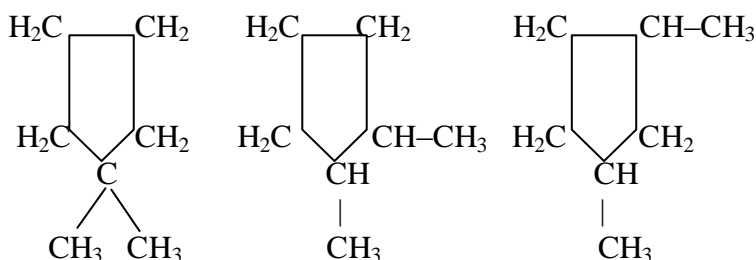
C_5H_{10} formullu tsikloparafinin cəmi beş quruluş izomeri olduğu halda, üç nüvə izomeri vardır:



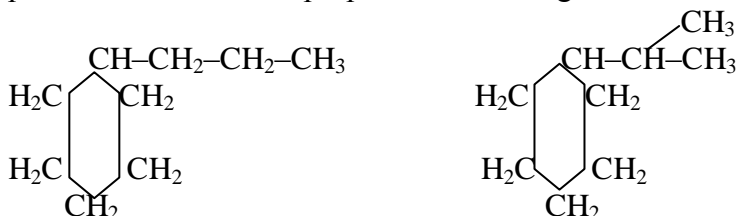
2. *Yan zəncir izomerliyi. a) miqdar izomerliyi.* Eyni tərkibli, eyni nüvəyə malik tsiklik birləşmə, yan zəncirlərin miqdarından asılı olaraq bir neçə izomer şəklində ola bilər. Məsələn, tsiklobutan nüvəli C_6H_{12} tərkibli birləşmənin iki izomeri vardır, bunlardan biri etiltsiklobutan, digəri dimetiltsiklobutandır:



b) *vəziyyət izomerliyi*. Yan zəncirlərin nüvədə tutduğu mövqədən asılı olaraq vəziyyət izomerliyi baş verir. Məsələn, dimetilsiklobutanın iki metil qrupunun nüvədəki mövqeyindən asılı olaraq, 1,1; 1,2; 1,3-dimetilsiklopentandan ibarət üç izomeri vardır:



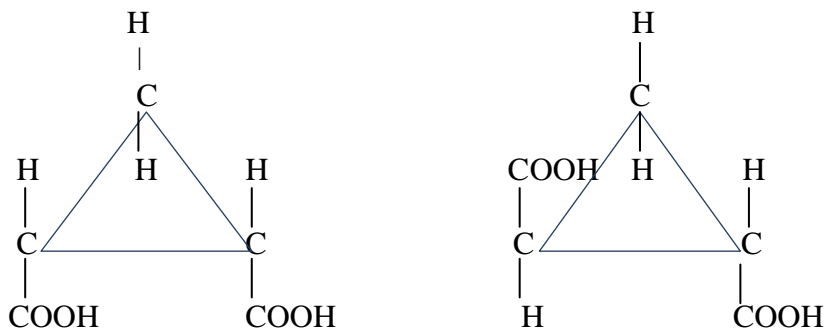
c) *yan zəncirdə izomerlik*. Bu izomerliyə misal olaraq propilsikloheksanı və izo propilsikloheksanı göstərmək olar:



3. *Optik izomerlik*. Tsiklik birləşmənin nüvəsində və ya yan zəncirində asimmetrik karbon atomu olarsa, onun optik fəal izomerləri olacaqdır.

Nəzərə almaq lazımdır ki, nüvənin bir karbonunun iki hidrogen atomu müxtəlif atomlar və ya qruplarla əvəz olunanda, həmin karbon atomu asimmetrik sayılmır, çünki onun qalan iki valenti nüvənin eyni hissələri ilə birləşir ki, bu da müəyyən dərəcədə simmetriklilik yaradır.

4. *Həndəsi izomerlik*. Nüvənin iki karbonunda ən azı iki hidrogen atomu radikallarla və ya xarakterik qruplarla əvəz olunursa, bu zaman nüvənin bir müstəvi üzərində olması şərti ilə, hər iki əvəzləyicinin müstəvinin bir və ya müxtəlif tərəflərində yerləşməsindən asılı olaraq *tsis* və *trans* izomerlər əmələ gələcəkdir. Tsiklopropandikarbon turşularını buna misal göstərmək olar.

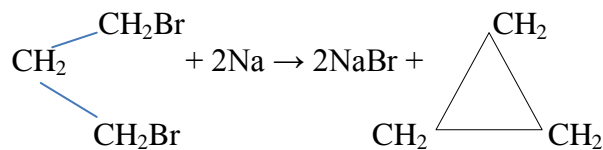


Trans – tsiklopropandikarbon turşusunda simmetriya müstəvisi olmadığı üçün, onun iki optik fəal izomeri (sağ və sol izomerləri) də olur.

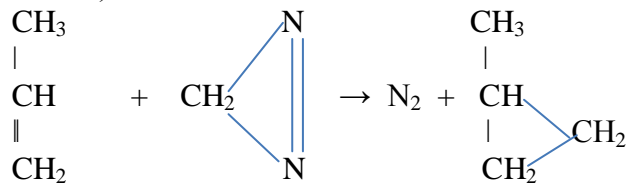
ALİTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRİN ALINMASI

Alitsiklik birləşmələr almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər:

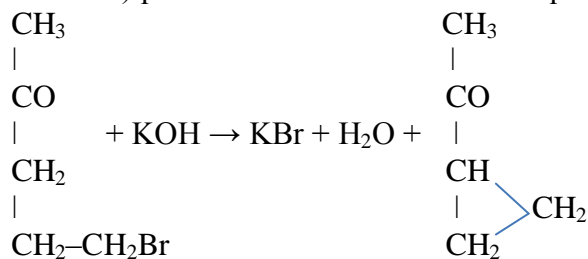
1) halogenləri qonşu olmayan ikihalogenli birləşmələrə metalların təsiri:



2) doymamış ikiqat rabitəli birləşmələrə diazometanın təsiri (Büxner üsulu):

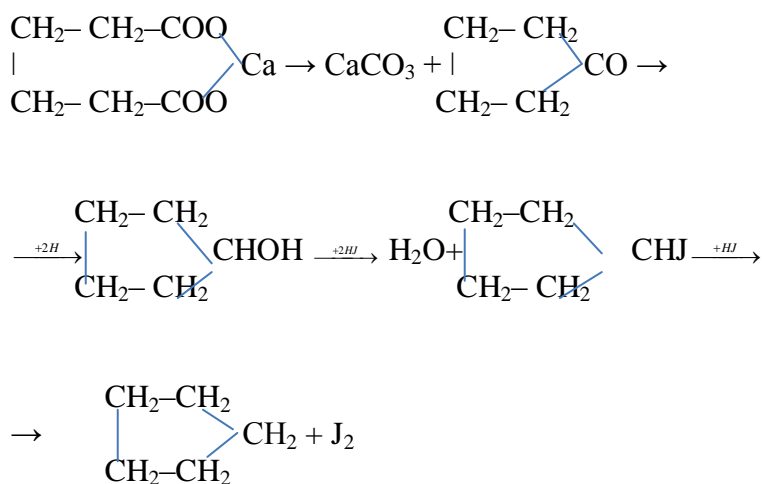


3) qamma və delta-bromketonlara qələvinin təsiri:

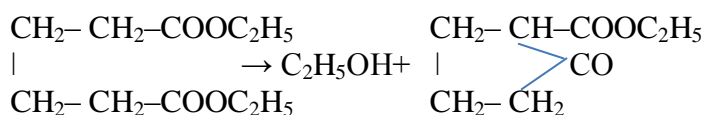


Burada alınan metilsiklopropilketon ekzotsiklik ketonlardandır. Bu ketonda karbonil qrupu halqadan kənar (yan zəncirdə) olduğu üçün ona *ekzoketon* deyilir. Karbonil qrupu halqada olan tsiklik ketonlara isə *ezotsiklik* ketonlar deyilir. Tsiklik ketonları reduksiya etməklə onlardan tsikloparafinlər almaq olur.

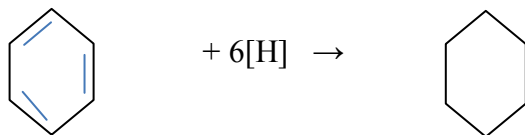
4) *ikiəsəslı turşuların* kalium, barium və ya torium duzlarının quru distilləsi. Bu zaman ezotsiklik ketonlar, sonra onları reduksiya etməklə tsikloparafinlər alınır:



5) *ikiəsəslı turşuların esterlərinin* Klayzen üsulu ilə (natrium, natriamid və ya alkoqolyat təsirindən) kondensləşməsi:

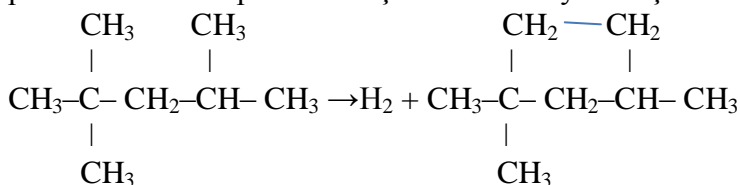


7) *aromatik birləşmələrin* hidrogenləşməsi:



Bu reaksiya üçün katalizator olaraq xırdalanmış nikel (Sabatye və Sanderan) və ya platin götürülür.

8) parafinlərin halqalaşdırılması (dehidrotsiklləşmə). Bu üsulu B.A.Kazanski və A.L.Liberman tapmış və platin katalizatoru vasitəsilə parafinlərin tsiklopentanlara çevrilməsini öyrənmişlər:



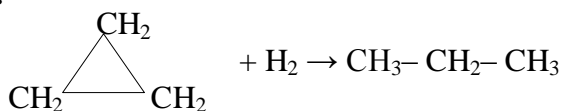
TSİKLOPARAFİNLƏRİN FİZİKİ XASSƏLƏRİ

Tsikloparafinlər fiziki xassələrinə görə alifatik karbohidrogenlərə bənzəyir. Onların C₅-ə qədər karbonu olanları qaz, C₅- C₁₅-ə qədər olanları maye, C₁₅-dən çox karbonu olanları isə bərk maddələrdir. Molekul kütlələri artdıqca qaynama dərəcələri və xüsusi çəkiliəri yüksəlir. Tsikloparafinlər suda həll olmur.

TSİKLOPARAFİNLƏRİN KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

Kimyəvi xassələrinə görə tsikloparafinlər doymuş karbohidrogenlərə bənzəyir. Parafinlər kimi tsikloparafinlər də əksərən birləşmə reaksiyalarına qabil olmayıb, əvəzlənmə reaksiyalarına asan girişir. Ancaq tsiklopropan və qismən tsiklobutan bu qaydaya tabe olmayaraq birləşmə reaksiyalarına girişir. Bu zaman onların qapalı halqaları qırılır və açıq zəncirli birləşmələr alınır.

1) *hidrogenin təsiri*. Tsiklopropana, nikel katalizator olmaq şərtilə, hidrogenlə təsir etdikdə 80⁰C-də o, hidrogeni özünə birləşdirib propana çevrilir:

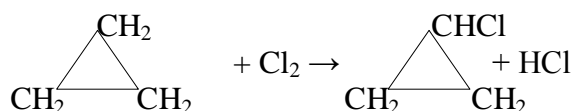
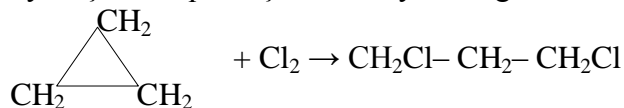


Hidrogeni özünə birləşdirmə qabiliyyətinə görə trimetilen, doymamış karbohidrogenlərdən az fərqlənir.

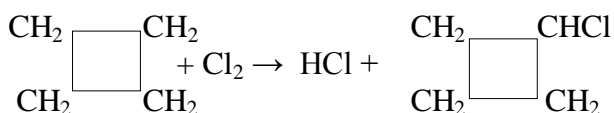
Tetrametilen həmin şəraitdə 180⁰C-də hidrogeni özünə birləşdirib butana çevrilir.

Pentametilen isə platin katalizatoru ilə 300⁰C-də hidrogeni qismən birləşdirə bilər (N.D.Zelinski).

2) *halogenlərin təsiri*. Trimetilenə xlorla təsir etdikdə əvəzlənmə ilə yanaşı olaraq birləşmə reaksiyası da gedir:

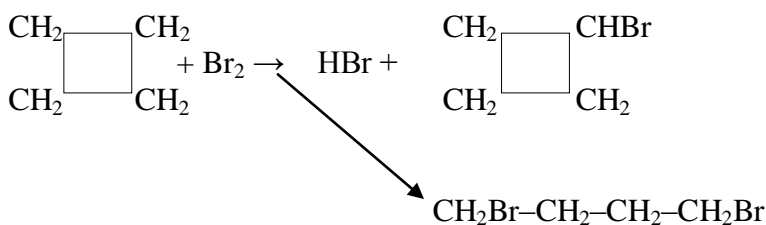


Xlorla başqa tsikloparafinlərə təsir etdikdə, əsasən əvəzlənmə reaksiyası gedir və müvafiq xlorcikloparafinlər alınır:

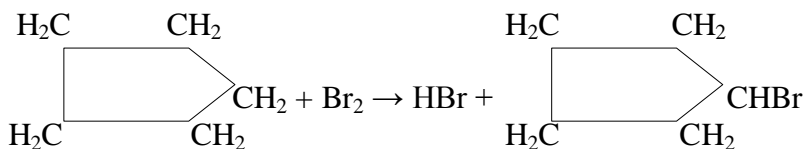


Bromla təsir etdikdə tsiklopropan bromu birləşdirir və trimetilenbromid əmələ gətirir.

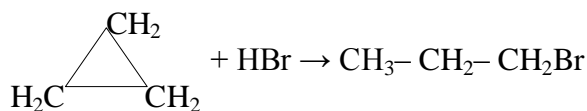
Tsiklobutan, brom ilə həm birləşmə, həm də əvəzlənmə reaksiyası verir:



Tsiklopentan və daha çox karbonu olan tsikloparafinlər bromla yalnız əvəzlənmə reaksiyasına girir:



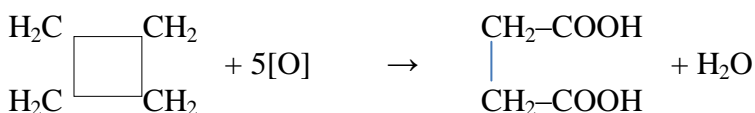
3) *hidrogen-halogenid turşularının təsiri*. Tsiklopropan HBr və xüsusən HJ-la asan birləşərək, propilbromid və ya propilyodid əmələ gətirir:



Tsiklobutan halqası (yalnız qızdırmaq şərtilə) HBr və HJ-un təsirindən qırılıb, butilbromid və ya butilyodidə çevrilir.

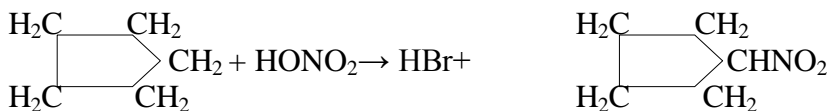
4) *oksidləşdiricilərin təsiri*. Tsikloparafinlər etilen karbohidrenlərinə fərqli olaraq adi temperaturda permanqanatla oksidləşmir.

Yüksək temperaturda tsikloparafinlər permanqanat və başqa qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirindən, halqanın qırılması nəticəsində müvafiq ikiəsaslı turşulara çevrilir:



Bu reaksiyadan tsiklik birləşmənin halqasında neçə karbon atomu olduğunu təyin etmək üçün istifadə edilirlər.

5) *nitrolaşma reaksiyası*. Tsikloparafinlər sulu nitrat turşusu ilə 100°C-də nitrobirləşmələr əmələ gətirir:

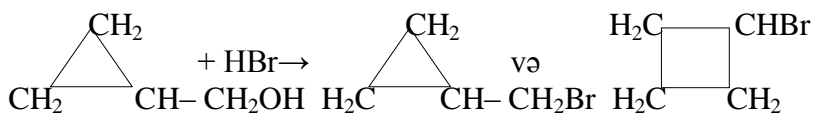


HALQALARIN ÇEVİRİLMƏSİ

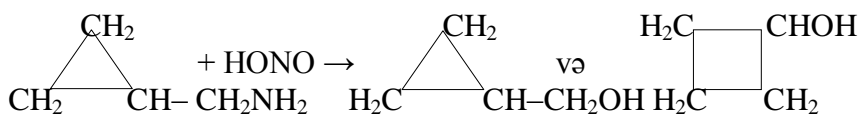
Alitsiklik birləşmələrin əhəmiyyətli xüsusiyyətlərindən biri onlardakı halqaların çevrilməsidir. Müxtəlif kimyəvi reaksiyalar zamanı halqadakı karbonlardan biri yana keçib, yanzəncirli halqanı birləşmə əmələ gətirir. Bu zaman halqa daralır. Bəzən də əksinə, yan zəncirin karbonu halqaya keçir və aztaqımlı halqa çoxtaqımlı halqaya çevrilir, bu zaman halqa genişlənir.

Halqaların genişlənməsinə aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar:

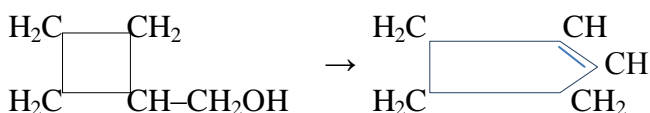
1) tsiklopropilmetanola HBr-la təsir etdikdə gözlənilən tsiklopropilmetilbromidlə (1) bərabər bromtsiklobutan (2) da alınır:



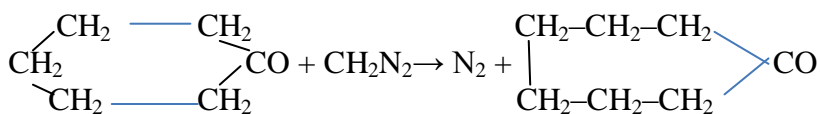
2) tsiklopropilmetilaminə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə ona müvafiq spirt – tsiklopropilkarbinol (1) ilə bərabər, tsiklobutanol da (2) alınır (N.Y.Demyanov):



3) tsiklobutilkarbinola oksalat turşusu ilə təsir etdikdə ondan bir molekullu su ayrılır və tsiklopenten əmələ gəlir (N.Y.Demyanov, N.M.Kijner).

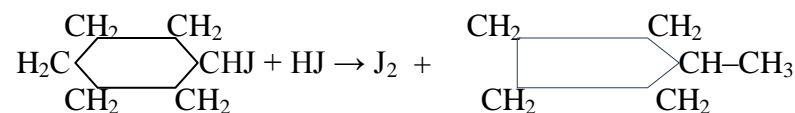


4) tsikloheksanona diazometanla təsir etdikdə tsikloheptanon alınır:

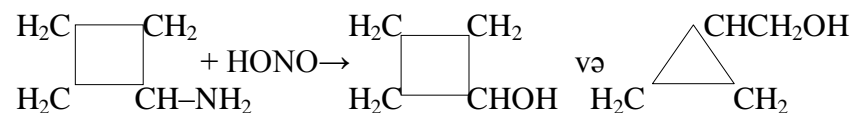


Halqanın daralmasına aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar:

1) yodtsikloheksanı HJ ilə reduksiya etdikdə, metiltsiklopentan alınır (N.D.Zelinski):

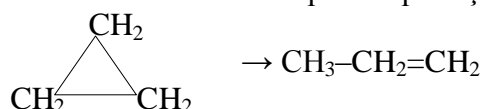


2) tsiklobutilaminə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə tsiklobutanol və tsiklopropilkarbinol əmələ gəlir:

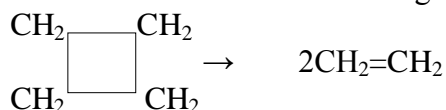


HALQALARIN MÖHKƏMLİYİ

Alitsiklik birləşmələrin xassələrinə əsaslanaraq, demək olar ki, üçtaqımlı halqa tez qırılan azdavamlı halqadır. Dördtaqımlı tsiklobutan halqası ondan davamlı, beştaqımlı tsiklopentan altıtaqımlı tsikloheksan halqası isə daha davamlıdır. Bunu təsdiq etmək üçün onlara temperaturun təsirini göstərmək olar. 50-70⁰C-də tsiklopropanı dəmir qırıntıları, yaxud platin üzərindən buraxdıqda halqası açılır və o propilenə çevrilir:



Tsiklobutan halqası bəzən daha yüksək temperaturda qırılır və ondan iki molekul etilen əmələ gəlir:



Platin katalizatorunun iştirakı ilə 250-300⁰C-də tsiklopentana hidrogenlə təsir etdikdə normal pentana çevrilir (N.D.Zelinski, B.A.Kazanski, A.F.Platye). Tsikloheksan və daha çoxtaqımlı halqaya malik alitsiklik birləşmələrin halqası daha çətin şəraitdə qırıla bilər.

Bayer (1885-ci il) halqaların möhkəmliyini gərginlik nəzəriyyəsi ilə izah edir. Bayer etileni də ikikarbonlu halqa kimi nəzərə alaraq, onun doymamışlığını, tsiklopropan, tsiklobutan halqalarının azdavamlı və tsiklopentan, tsikloheksan halqalarının davamlı olduğunu aşağıdakı mülahizələrə əsasən izah edir.

Fəza quruluşuna görə karbon atomunun dördvalenti tetraedrin təpələrinə doğru istiqamət alır və karbonun hər iki valenti arasında 109°28'-lik bucaq əmələ gəlir.

Doymuş birləşmələrdə karbonlar arasında rabitə əmələ gəlmiş zaman karbon atomunun valentləri arasında bu bucaq pozulmur.

Doymamış birləşmə əmələ gəldikdə iki karbon atomu arasında ikiqat rabitə törəyir. İkiqat rabitədə valentlər paralel vəziyyətdə olduğu üçün, onu əmələ gətirən karbonların valentləri içəriyə doğru gərilir olur və hər bir valent üçün gərilmə gücü və ya gərginlik dərəcəsi 109°28':2=54°44' olur.

Bunun nəticəsində karbonun valent bucağı öz möhkəm vəziyyətindən çıxır ki, bu da molekulda gərgin vəziyyət yaradır. Bu cür molekularda valent bucaqlarının əvvəlki hala (109°28') keçməsi meyli ikiqat rabitənin doymadığını təmin edir, buna görə də ikiqat rabitə asan qırılır.

Bayerə görə qapalı birləşmələrdə karbonların bir məstəvi üzərində düzgün çoxbucaqlının təpələrində yerləşdiyi təsəvvür olunur. Deməli, karbonlar üçtaqımlı halqa əmələ gətirdikdə, onların valentləri arasında 60° bucaq əmələ gəlməlidir. Bu bucağın əmələ gəlməsi üçün karbonların valentlik bucağı adi vəziyyətini ($109^{\circ}28'$) dəyişməli və 60° -yə çatana qədər içəriyə doğru gərilməlidir.

Buradan üçtaqımlı halqada hər valent üçün gərginlik dərəcəsi ($109^{\circ}28'-60^{\circ}$) : $2=24^{\circ}44'$, dördtaqımlı halqada gərginlik dərəcəsi ($109^{\circ}28'-90^{\circ}$) : $2=9^{\circ}33'$, beştaqımlıda gərginlik dərəcəsi ($109^{\circ}28'-108^{\circ}$) : $2=0^{\circ}44'$, altıtaqımlıda gərginlik dərəcəsi ($109^{\circ}28'-120^{\circ}$) : $2=-5^{\circ}16'$ olmalıdır.

Yuxarıda alınan mənfi gərginlik halqakı karbonların valentlik istiqamətinin xaricə doğru gərilməsi deməkdir. Burada gərginliyin müsbət və ya mənfi olmasının əhəmiyyəti yoxdur, çünki hər iki halda valentlik istiqaməti öz möhkəm vəziyyətindən çıxmışdır.

Yuxarıdakı mülahizələrə əsasən Bayer, beştaqımlı və altıtaqımlı halqaların (gərginlik az olduğu üçün) möhkəm, üçtaqımlı və dördtaqımlı halqaların isə (gərginlik çox olduğu üçün) davamsız olduğunu izah edir.

Bayerin gərginlik nəzəriyyəsi yalnız üç-beş taqımlı halqalar üçün münasib hesab oluna bilər. Bayerin gərginlik nəzəriyyəsinin mövcud faktlarla ziddiyyətini aradan qaldırmaq üçün çoxkarbonlu halqaların məstəvi üzərində qurulmadığını təsəvvür etmək lazımdır.

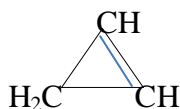
TSİKLOPARAFİNLƏRİN TÖRƏMƏLƏRİ

Tsiklopropan və ya trimetilenin alınması, xassələri və bəzi törəmələri haqqında yuxarıda məlumat verilmişdi. Tsiklopropan $-32,9^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan qazdır. Permanınatla adi temperaturda oksidləşmir, bununla da tsiklopropan propiləndən fərqlənir.

Tsiklopropan, narkotik təsirli olduğu üçün cərrahiyyə əməliyyatında işlədilir.

Tsiklopropan, qüvvətli anesteziyaedici qaz olub, hətta çox az miqdarı belə öz təsirini göstərir. Başqa narkotik maddələrdən fərqi olaraq onun təsirindən insan huşunu itirmir.

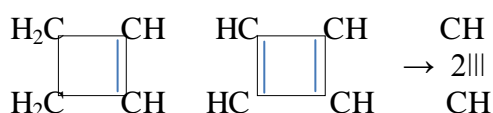
Tsiklopropen -36°C -də mayeləşən iyli qazdır, asan polimerləşir, bromla birlikdə yanır.



Tsiklopropen tərkibində ikiqat rabitə olan polimetilen karbohidrogenlərindəndir. Bu cür birləşmələrə tsikloolefinlər deyilir.

Tsiklobutan və ya tetrametilen 12,6°C-də qaynayan qazdır.

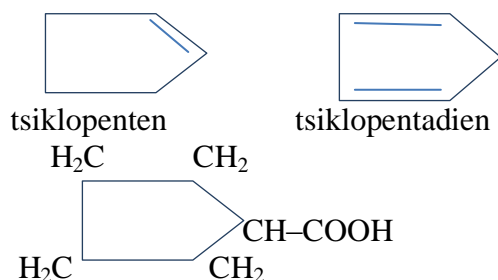
Tsiklobuten tsikloolefinlərdən olub, asanlıqla birləşmə reaksiyalarına girən, 2,4°C-də mayeləşən qazdır. Tsikloolefinlərdə iki ikiqat rabitə olarsa, onlara tsiklodiolefinlər deyilir. Ancaq üç və dördtaqımlı halqalarda iki ikiqat rabitə olmur. Bu cür birləşmələr sabit olmayıb, asan parçalanır. Məsələn, *tsiklobutadien* almaq təşəbbüsü həmişə iki molekul asetilen alınması ilə nəticələnir:



Tsiklopentan və ya pentametilen 49,3°C-də qaynayan mayedir. Tsiklopentan, tsikloheksan və onların homoloqları neftin tərkiblərində rast gəlinir. Onları birinci dəfə V.V.Markovnikov və V.N.Oqloblin Bakı neftində taparaq *naftenlər* adlandırmışlar.

Tsiklopenten 44,2°C-də qaynayan mayedir.

Tsiklopentadien 42,5°C-də qaynayan mayedir. Tərkibində konyuqə olunmuş ikiqat rabitələr tsiklopentadienin davamlı birləşmə olmasına mane olur.



Tsiklopentankarbon turşusu 216°C-də qaynayan mayedir. Turşular və beştaqımlı halqavari birləşmələr üçün xas olan reaksiyalar verir. Tsiklopentankarbon turşusu və onun homoloqları neftin tərkibində rast gəlinəndiyi üçün onlara *naften turşuları* deyilir. Neft fraksiyaları qələvi ilə təmizlədikdə bu turşular duzlar şəklində ayrılır. Bu duzlar sabun kimi qatı qatran halında olur və *neft sabunu* adlanır. Onlardan saf fərdi turşuları ayırmaq çox çətin, qatışıq halında onlar insektoid kimi, sürtgü yağları hazırlamaq və başqa məqsədlər üçün işlədilir.

IX FƏSİL

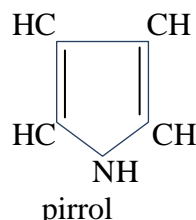
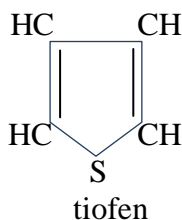
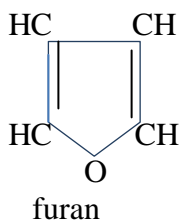
BEŞTAQIMLI HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

Qapalı halqanın əmələ gəlməsində karbon atomları ilə bərabər, başqa elementlərin atomları da iştirak edərsə, bu cür birləşmələrə *heterotsiklik birləşmələr* deyilir. Halqanın əmələ gəlməsində iştirak edən elementlər iki və daha çox valentli olmalıdır. Məlum olan heterotsiklik birləşmələrin əksəri oksigen, azot və kükürd “heteroatomlu” birləşmələrdir.

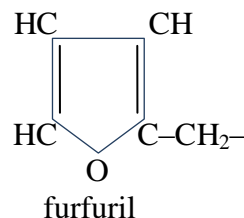
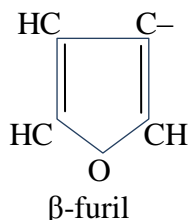
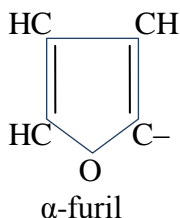
Heterotsiklik birləşmələrin əmələ gəlməsində tsiklik birləşmələrdə olduğu kimi, üç, dörd və daha çox atom iştirak edilir. Bundan asılı olaraq heterotsiklik birləşmələr üç, dörd, beş, altı və daha çox taqımlı (14 taqımlıya qədər) olur. Heterotsiklik halqada iki və daha çox heteroatom ola bilər. Bundan başqa, heterotsiklik birləşmələr birnövəli və çoxnövəli olur.

BİRHETEROATOMLU BİRLƏŞMƏLƏR

Beştaqımlı birheteroatomlu birləşmələrdən: oksigen heteroatomlu *furan*, kükürd heteroatomlu *tiofen* və azot heteroatomlu *pirrol* qrupu birləşmələr tipik heterotsiklik birləşmələrin ən sadə nümayəndələridir.

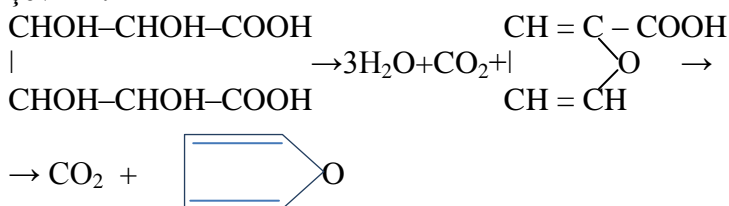


§ 21.FURAN QRUPU



Furan adı “Furfur” kəpək sözündən əmələ gəlmişdir, çünki furan aldehidi olan furfurolu ilk dəfə kəpəkdən almışlar.

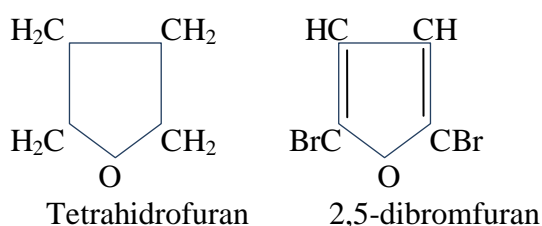
Furan. Selik turşusunu quru distillə etdikdə ondan əvvəlcə üç molekul su və bir molekul karbon qazı ayrılıb piroselik turşusu əmələ gəlir, sonra 270°C-də piroselik turşusu parçalanaraq karbon qazı və furana çevrilir:



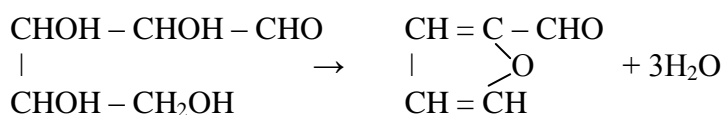
Furan 32⁰C-də qaynayan xüsusi iyli mayedir. Suda həll olmur. Şam ağacı və ya küknar çubuğunu HCl ilə, sonra furan ilə isladılıb yandırdıqda furan buxarları yaşıl rəngli alovla yanır.

İki ikiqat rabitəsi olduğuna baxmayaraq furan, birləşmə reaksiyalarına çətin girir və bu zaman özünə dörd hidrogen atomu birləşdirərək tetrahidrofuranə çevrilir. N.D.Zelinski və N.İ.Şuykin göstərmişlər ki, osmium və palladiumun katalizatorluğu ilə bu reaksiya daha asan başa gəlir. Tetrahidrofuran 65⁰C-də qaynayan mayedir, həlledici kimi işlədilə bilər.

Başqa xassələrinə görə furan, aromatik təbiətli maddədir. Ona bromla təsir etdikdə α-hidrogenləri brom atomları ilə əvəz olunub 2,5-dibromfuran əmələ gətirir:



Furfurol və ya α-furilaldehid furanın ən əhəmiyyətli törəmələrindən olub, pentozaların sulu turşularla qızdırılmasından alınır.

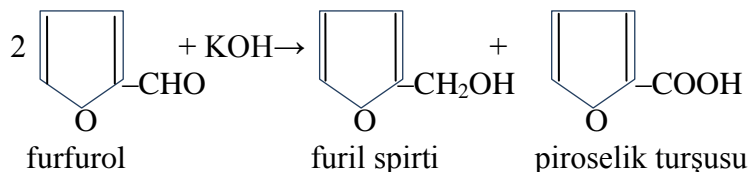


Texnikada furfurol almaq üçün tərkibində pentozanlar (C₅H₈O₄)_n olan kəpəyi, günəbaxan toxumlarının qabığı, pambıq toxumlarının və

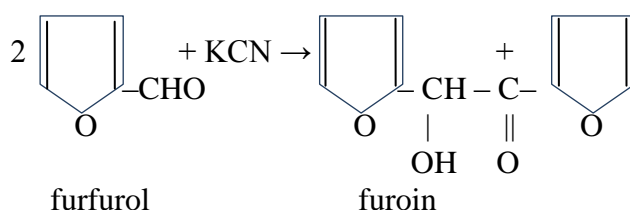
başqa bitki qabıqlarını duru xlorid turşusu ilə qaynadır və sonra su buxarı ilə distillə edirlər.

Furfurol, təzə bişmiş çörək iyi verən, havada tutqunlaşan rəngsiz mayedir, $161,7^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır.

Kimyəvi xassələrinə görə furfurol aromatik aldehidlərə bənzəyir. Benzoy aldehidi kimi o da, qatı qələvinin təsirindən Kannisaro reaksiyasına məruz qalıb, furil spirti və piroselik turşusu əmələ gətirir:



KCN ilə “benzoin kondensasiyası” reaksiyası üzrə furoin əmələ gətirir:



Başqa aldehidlər kimi furfurol da asan oksidləşir və piroselik turşusuna çevrilir.

HCl-un iştirakı ilə furfurol, florqlüsinlə qırmızı rəngli məhsul əmələ gətirir. Bu reaksiyadan, pentozaların və pentozanların miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunur.

Furfurol sənayedə çoxlu miqdarda istehsal olunur və ucuz aldehid kimi bir çox yerlərdə (məsələn, fenolformaldehid qatranları almaq üçün) qarışqa aldehidini və başqa aldehidləri əvəz edir. Bundan əlavə ondan, həlledici kimi və başqa məqsədlər üçün istifadə olunur.

Piroselik turşusu və ya α -furankarbon turşusu, furfurolu oksidləşdirməklə və ya selik turşusunun quru distilləsindən alınır. Piroselik turşusu 130°C -də əriyən, isti suda yaxşı həll olan, bərk maddədir. Asan sublimasiya olunur, qızdırdıqda karbon qazı ayıraraq, furana çevrilir.

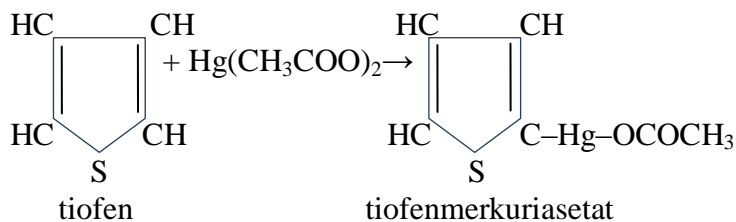
§ 22.TİOFEN QRUPU

Tiofen beştaqımlı, kükürd heteroatomlu birləşmədir; daş kömür qatranının yüngül fraksiyasında benzolla birlikdə rast gəlinir.

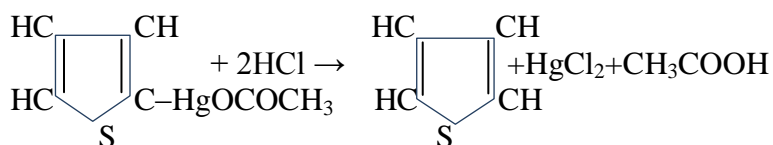
Benzoldan tiofeni ayırmaq üçün onu az miqdarda qatı sulfat turşusu ilə çalxalayrlar. Bu zaman benzol özü də sulfat turşusu ilə reaksiyaya girə

bilir, ancaq tiofen bu reaksiyaya asan girir və alınan tiofensulfoturşu sulfat turşusu qatında həll olur. Bu üsulla benzolu tiofendən təmizləmək olur.

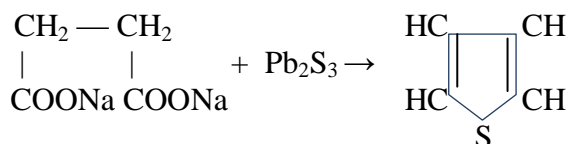
Dimrot, daş kömür benzolundan tiofeni ayırmaq üçün ona civə-2-asetat ilə təsir etməyi təklif etmişdir. Bu zaman tiofen kristal birləşmə olan tiofenmerkuriasetat əmələ gətirir, benzol isə olduğu kimi qalır:



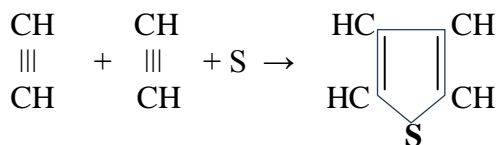
Bundan sonra kristalları ayırıb, xlorid turşusu ilə qızdırmaqla ondan təmiz tiofeni almaq mümkündür:



Tiofeni sintetik üsullarla kəhrəba turşusunun natrium duzunu Pb_2S_3 ilə bir yerdə quru distillə etməklə



və ya asetileni 300°C -də qızardılmış dəmir kolçedanı üzərindən buraxmaqla



almaq mümkündür.

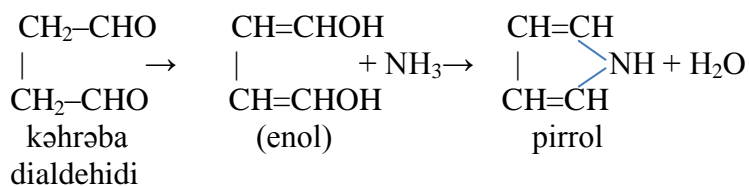
Tiofen 84°C -də qaynayan mayedir. İstər fiziki, istərsə də kimyəvi xassələrinə görə tiofen benzola çox bənzəyir, birləşmə reaksiyalarına girmir, oksidləşmir, halogenlərin təsirindən onun α -karbonlarındakı hid-

rogenləri halogenlərlə əvəz olunur, asan sulfolaşır. Tiofen üçün nitrolaşma reaksiyası çətin gedir.

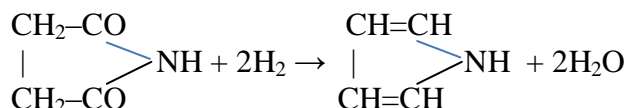
§ 23. PİRROL QRUPU

Pirrol. Pirrol daş kömür qatranında çox az miqdarda, sümüklərin quru distilləsi məhsulunda isə nisbətən çox rast gəlinir. Pirrolu sintetik üsullarla da almaq olar:

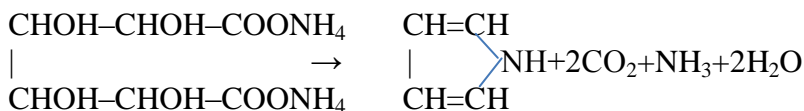
1) kəhrəba dialdehidinin ammoniyakla kondensləşdirilməsi:



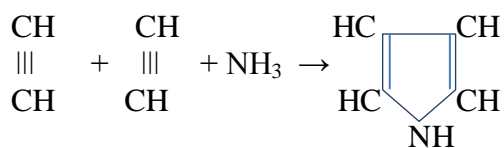
2) suksinimidin reduksiyası (sink tozu və asetat turşusu ilə):



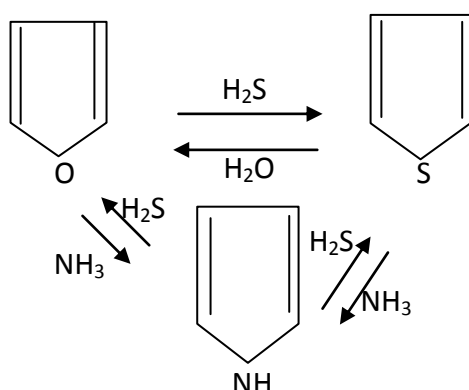
3) şəkər turşusunun və selik turşusunun ammonium duzunun quru distilləsi:



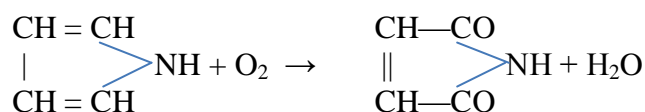
4) asetilen ilə ammoniyak qarışığının yüksək temperaturda közərdilmiş boru içərisindən keçirilməsi:



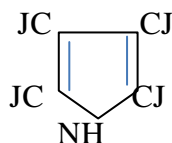
1936-cı ildə K.Y.Yuryev qeyd etmişdir ki, alüminium-oksüd katalizatorunun iştirakı ilə 450⁰C-də furana və ya tiofenə ammoniyakla təsir etdikdə pirrol, pirrola və tiofenə su ilə təsir etdikdə furan, furana və pirrola hidrogen-sulfidlə təsir etsək tiofen alınır.



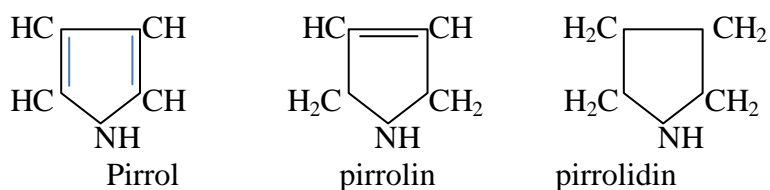
Pirrol 131°C -də qaynayan, xloroform iyli şəffaf mayedir, suda həll olmur, spirtə və efirdə yaxşı həll olur. Şam ağacı çubuğunu HCl və pirrolda isladib yandırdıqda o, qırmızı rəngli alovla yanır. Kimyəvi xassələrinə görə pirrol zəif əsas xassəli maddə olub, zəif turşularda həll olur, qatı turşuların təsirindən polimerləşir. Furandan və tiofəndən fərqli olaraq pirrol asan oksidləşir, hətta havada qaldıqda rəngi tutqunlaşır. Xrom qarışığı və ya permanınat ilə oksidləşdirdikdə pirrol malein turşusunun imidinə çevrilir:



Aromatik təbiətinə görə pirrol tiofəndən çox zəifdir və bilavasitə nitrolaşma və sulfolaşma reaksiyalarına girmir, lakin aromatik birləşmələr kimi o da özünə halogenlər birləşdirir. Yodla təsir etdikdə pirrolun hidrogenləri yod atomları ilə əvəz olunur və tetrayodpirrol və ya *yodol* alınır. Yodol sarımtıl boz rəngli, iysiz kristal maddə olub, təbabətdə yodoform əvəzinə antiseptik maddə kimi işlədilir.



Pirrolu sink tozu və turşuların təsiri ilə reduksiya etdikdə o, iki hidrogen birləşdirərək, 2,5-dihidropirrol və ya pirrolinə çevrilir. Hidrogen-yodid və fosfor kimi şiddətli reduksiyaediciylərlə təsir etdikdə isə pirrol özünə dörd hidrogen birləşdirərək, tetrahidropirrol və ya pirrolidinə çevrilir.



Pirrolin 90⁰C-də qaynayan, rəngsiz uçucu mayedir. Pirrolidin isə 88,5⁰C-də qaynayır, havada tüstülənən, ammonyak iyli mayedir, suda yaxşı həll olur. Pirrolun özü çox zəif əsas və eyni zamanda, fenol kimi turş xassəli olduğu halda, pirrolidin qüvvətli əsasdır. Pirrolidin alifatik aminlərə bənzəyir, onların reaksiyalarını verir və bir çox alifatik birləşmələrdən alınır.

Pirrol və onun törəmələri nəzəri cəhətdən çox əhəmiyyətlidir, çünki pirrol nüvəsi xlorofil, hemoqlobin və bir çox başqa bitki və heyvani mənşəli birləşmələrin tərkibində olur.

Laboratoriya işi № 25

HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRƏ AİD TƏCRÜBƏLƏR

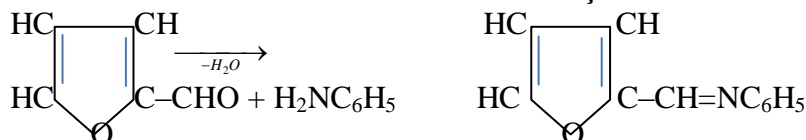
Təcrübə 1. Furfurolun alınması

Lazım olan reaktivlər və qablar: ağac yonuğu və ya kəpəyi – 10-15 qram, 50%-li xlorid turşusu məhlulu – 300 ml, Vürs kolbası – 500 ml-lik, Libix soyuducusu, ayırıcı qıf.

İşin gedişi:

Kolbaya göstərilən maddələri yığıb qurğu düzəldərək asbestli tor üzərində qızdırmaqla furfurol distillə edilir. Distillatdan furfurolu ayıraraq lazımı təcrübələr üçün istifadə etməli.

Təcrübə 2. Furfurolun anilinlə sıxlaşması



Lazım olan reaktivlər və qablar: təzə distillə edilmiş furfurol – 2 ml, təzə distillə edilmiş anilin – 4 ml, qatı xlorid turşusu – 2 ml, etil spirti – 40 ml, kolba və su hamamı.

İşin gedişi:

Kolbaya anilin, xlorid turşusu və 20 ml etil spirti tökülüb, üzərinə furfurolun 20 ml etil spirtində məhlulu əlavə edilir. Qarışıq su hamamında 5 dəqiqə qızdırılır. Soyudulduqda bənövşəyi rəngli kristallar əmələ gəlir.

Təcrübə 3. Furfurol ilə fenilhidrazinin reaksiyası

Lazım olan reaktivlər və qablar: təzə distillə edilmiş furfurol – 2 ml, təzə distillə edilmiş fenilhidrazin – 2 ml, qatı asetat turşusu – 40 ml, kolba və ya silindr.

İşin gedişi:

Kolbaya fenilhidrazin asetat turşusunda həll edilib üzərinə çalxalamaqla furfurol əlavə edilir, bu zaman çöküntü halında fenilhidrazon alınır.

Təcrübə 4. Pirrolun alınması

Lazım olan reaktivlər və qablar: kəhrəba turşusu – 2 q, qatı ammonium-hidroksid məhlulu – 200 ml, sink tozu – 4 q, çini kasa.

İşin gedişi:

Çini kasaya göstərilən maddələri töküb qarışdıraraq, quruyana qədər qızdırılır. Alınan qalıq sınaq şüşəsinə keçirilib şiddətlə qızdırıldıqda pirrolun buxarı çıxır.

Şam ağacı çubuğu xlorid turşusunda isladılıb çıxan buxarın içərisinə salınır. O, pirrol buxarının təsirindən qızarmalıdır. Pirrolun reduksiyasından pirrolin və pirrolidin alınır.

X FƏSİL

MADDƏNİN AQRƏQAT HALI

Maddələr qaz, maye və bərk halda olur. Son zamanlarda plazma halı da aşkar edilmişdir. Maddənin bu hallardan birinə malik olması xarici təzyiq və temperaturdan asılıdır.

Maddənin qaz halında olması onunla xarakterizə edilir ki, molekullar arasındakı ilişmə qüvvəsi olduqca az olur. İlişmə qüvvəsinin az olması nəticəsində qaz böyük həcm tutmağa çalışır.

Maddə maye halında olduqda molekullar arasındakı ilişmə qüvvəsi böyük olur. Bunun nəticəsində molekullar bir-birindən asılı olmayaraq yerini dəyişə bilmədiyi kimi, hərəkət zamanı da bir-birini müəyyən qədər itələyə bilmir. Odur ki, maye cisim öz formasını tez itirir, həcmnin dəyişməsinə isə böyük müqavimət göstərir.

Maddə bərk halda olduqda, bərk maddəni əmələ gətirən molekul, ion və ya atom müəyyən qayda ilə düzülərək kristal qəfəsi əmələ gətirir.

Maddənin ayrı-ayrı aqrəqat halı ilə tanış olaq.

§ 24. MADDƏNİN QAZ HALI

Qaz halı maddəni təşkil edən hissəciklərin (atom, molekul) fasiləsiz hərəkəti və onlar arasında praktiki qarşılıqlı təsir olmaması ilə səciyyələnir. Qazın hissəcikləri arasında məsafə onların öz ölçülərindən on dəfələrlə çox olduğundan, hissəciklər bir-biri ilə və ya qabın divarları ilə toqquşanadək sərbəst irəliləmə hərəkətində olurlar. Ona görə də qaz öz həcmi və formasını saxlamır və nizamsız daxili quruluşa malikdir.

İdeal qaz

Maddənin qaz halının öyrənilməsində sadələşdirilmiş nəzəri model kimi ideal qaz anlayışından istifadə edilir. Bu anlayışa görə ideal qaz:

- a) bircinsli, kürəşəkilli, elastik ölçüləri çox kiçik olan maddi nöqtə hesab edilə bilən molekulardan ibarətdir.
- b) molekullar fasiləsiz irəliləmə hərəkətindədirlər, onların toqquşması zamanı impuls və enerji saxlanılır.
- c) molekulların hərəkəti bütövlükdə nizamsızdır, hər zaman anında onların sürətinin qiyməti və istiqaməti olduqca müxtəlifdir.
- ç) molekullar yalnız toqquşma anında bir-birinə təsir göstərir.

İdeal qazın halı parametri adlandırılan üç kəmiyyətlə - temperatur (T), təzyiq (P) və həcmə (V) birqiymətli təyin olunur. Bu, üç dəyişən Mendeleyev – Klapeyron tənliyi vasitəsilə bir-biri ilə bağlıdır:

$$PV = nRT \quad (10.1)$$

(10.1) ifadəsi ideal qazın hal tənliyidir.

Burada, n – qazın V həcmində olan mollarının sayı,

R – universal qaz sabitidir.

Atmosfer təzyiqində ($P=1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) və 273,15 K temperaturda bir mol ($n=1$) ideal qazın həcmi $V=22,4 \text{ l}$ olduğunu nəzərə alsaq $R=8,314 \text{ c/k} \cdot \text{mol}$ alarıq. Başqa ölçü vahidlərində universal qaz sabiti aşağıdakı qiymətlərə malikdir.

$$R = 0,82 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{dər} = 1,987 \text{ kal/mol} \cdot \text{dər}.$$

Deməli, universal qaz sabiti 1 mol ideal qazın sabit təzyiqdə 1^0 qızdırılması zamanı görülən həcmi genişlənmə işinə bərabərdir.

(10.1) ifadəsi Boyle – Mariott, Gey – Lüssaq və Avaqadro qanunlarına əsasən alınmışdır.

Mendeleyev – Klapeyron tənliyi qaz halında olan sistemlərdə aparılan hesablamalarda geniş istifadə olunur. Bəzi məsələlərə baxaq.

Məsələ 1.

373 K və $13,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ təzyiqdə qaz $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ həcm tutur. Normal şəraitdə ($T = 273 \text{ K}$ və $P=1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) bu qazın həcmi tapın.

Həlli: Mendeleyev – Klapeyron tənliyinə görə

$$P_1 V_1 = nRT_1 \text{ və } P_2 V_2 = nRT_2 \text{ olduğundan}$$

$$P_2 V_2 / T_2 = P_1 V_1 / T_1$$

Onda,

$$V_2 = P_1 V_1 T_2 / P_2 T_1 = 13,33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273 / 373 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Məsələ 2.

Normal şəraitdə havanın sıxlığı $0,00129 \text{ q/sm}^3$ -dur. 2 q havanı 1 atm. təzyiqdə 0^0C -dən 1^0C -yə qədər qızdırdıqda görülən işi tapın.

Həlli:

$$n = m/M \text{ olduğundan}$$

m-qazın kütləsi,

M-molyar kütləsidir

$$PV = m/MRT$$

$$M = mRT/PV$$

$$V = m/\rho = 2/0,00129 = 1550,4 \text{ sm}^3 \text{ onda}$$

$$M = 2 \cdot 0,082 \cdot 273 / 1 \cdot 1550,4 = 29 \text{ q}$$

$$n = 2/29 = 0,68 \text{ mol}$$

$$A = P\Delta V = nR\Delta T = 0,68 \cdot 1,98 = 0,137 \text{ kal}$$

Məsələ 3. Benzol buxarının 87°C -də 624 mm.c s. 600 ml-in çəkisi 1,3 q-dır. Benzolun molekul kütləsi nəyə bərabərdir?

$$\text{Həlli: Məsələni } PV = \frac{mRT}{M} \text{ tənliyinə görə həll etmək}$$

lazımdır. Məsələnin şərtinə görə,

$$m = 1,3$$

$$P = 624 \text{ mm.c.st.}$$

$$V = 600 \text{ ml}$$

$$R = 62400$$

$$T = 273 + 87$$

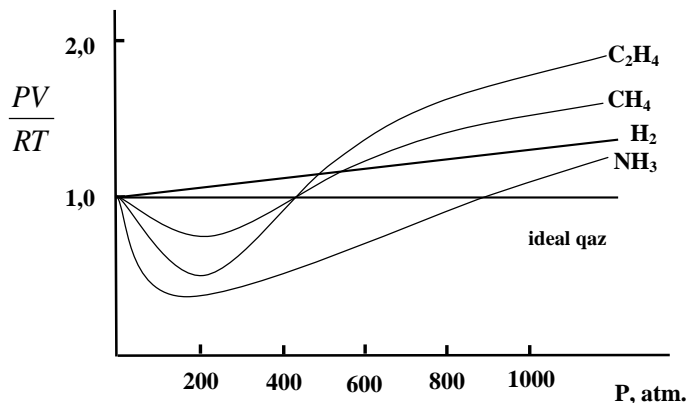
Qiymətləri yerinə yazdıqda,

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{1,3 \cdot 62400 \cdot 360}{624 \cdot 600} = 78 \text{ olar.}$$

§ 25. REAL QAZLAR

Real qazlar ideal qaz qanunlarına yalnız aşağı təzyiq və yüksək temperaturlarda tabe olur. Çünki həmin qanunlarda qaz molekullarının ölçüsü və qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmır.

XIX əsrdə bir çox alimlər tərəfindən aparılan təcrübi tədqiqatlar göstərdi ki, temperatur azaldıqca və təzyiq artdıqca real qazların ideal qaz qanunlarından kənara çıxması artır.



Şəkil 23. 300 K temperaturda bəzi qazların molu üçün PV/RT nisbətinin təzyiqdən asılılığı

Şəkil 23-də bəzi qazlar üçün PV/RT nisbətinin təzyiqdən asılılığı verilmişdir. 1 mol ideal qaz üçün $PV/RT=1$. Lakin şəkildən görüldüyü kimi yüksək təzyiqlərdə hər bir konkret qaz ideal qaza müvafiq üfq xətdən kəskin kənara çıxan özünə məxsus əyri ilə xarakterizə olunur. Etilen, metan və ammoniyakın əyrilərinin xarakteri onunla əlaqədardır ki, sıxılma zamanı əvvəlcə molekullar arasında qarşılıqlı cazibə qüvvələri hesabına sıxılma ideal qaza nisbətən asanlaşır ($PV/RT<1$), sanki xarici təzyiqdən başqa sıxılmaya kömək edən əlavə təzyiq də təsir göstərir. Bu təzyiq daxili təzyiq adlandırılmışdır. Təzyiqin çox yüksək qiymətlərində $PV/RT>1$ olur ki, bu da molekullar arasında məsafə azaldıqca itələmə qüvvələrinin təsiri ilə sıxılmaya müqavimətin artmasını əks etdirir.

Deməli, real qazların yüksək təzyiqlərdə ideal qazın hal tənliyinə tabe olmaması:

- a) onların molekullarının sonlu həcmə malik olması və
- b) molekullararası qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır.

İdeal qaz kütləsinin fiziki halı üç kəmiyyətdən ibarətdir. Bu kəmiyyətlər təzyiq (P), həcm (V) və temperaturdur (T). Bu kəmiyyətlər bir-birindən funksional asılıdır. Yəni $f(P, V, T)=0$. Bu kəmiyyətlərin funksional asılılığına görə aşağıdakı qaz qanunları çıxarılmışdır.

§ 26. BOYL-MORİOTT QANUNU

Boyl-Mariott ideal qaz kütləsinin sabit temperaturda həcmi ilə təzyiqi arasındakı nisbi asılılığı müəyyən etmişdir. Qazın həcmi ilə təzyiqi arasındakı asılılığı öyrənərkən aşağıdakı qanun çıxarılmışdır.

Sabit temperaturda qaz kütləsinin təzyiqi həcmə düz mütənasibdir.

Bu qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{və ya} \quad V_1P_1 = V_2P_2 = \text{sabit} \quad (10.2)$$

V_1 – qazın ilk həcmi,

V_2 – qazın sonrakı həcmi,

P_1 – qazın ilk təzyiqi,

P_2 – qazın sonrakı təzyiqi,

Deməli, Boyle-Mariott qanununa görə qazın təzyiqi ilə həcmnin vurma hasilı sabit kəmiyyətdir.

Məsələ 1. Sabit temperaturda qazın tutmuş olduğu həcm 4 litr və təzyiq 8 atmosferdir. Qazın həcmi 4 dəfə azaltsaq, onda təzyiqi 4 dəfə artacaqdır ki, bunun nəticəsində qazın tutmuş olduğu həcm bir litr və təzyiq 32 atmosfer olar. Əgər qazın təzyiqini azaltsaq və ya artırısaq dəyişiklik qanunauyğun olaraq gedəcəkdir. Qazın təzyiqini 2 dəfə azalt-

saq onda həcm 2 dəfə artacaqdır ki, bunun nəticəsində qazın tutmuş olduğu həcm 8 litr və təzyiq 4 atmosfer olacaqdır. Hər iki halda vurma hasili ($V_1P_1=V_2P_2$) sabit qalır ki, bu da 32-yə bərabərdir.

§ 27. GEY-LÜSSAK QANUNU

Gey – Lüssak sabit təzyiqdə ideal qaz kütləsinin tutmuş olduğu həcm ilə onun temperaturu arasındakı nisbi asılılığı müəyyən etmişdir. Qazın həcmi ilə temperaturu arasındakı asılılığı öyrənərək aşağıdakı qanunu çıxarmışdır.

Sabit təzyiqdə qaz kütləsinin həcmi, qazın temperaturu hər dəfə bir dərəcə yüksəldikdə 0°C -də tutduğu həcm $t/273$ hissəsi qədər artır.

Bu qanunun riyazi ifadəsi belədir:

$$V_t = V_0 + V_0 \cdot \frac{t}{273} \quad (10.3)$$

V_t – qazın t temperaturadakı həcmi,

V_0 – qazın 0°C -dəki həcmi

İkinci düsturu sadələşdirdikdə:

$$V_t = \frac{V_0(273+t)}{273} \quad \text{olar} \quad (10.4)$$

Burada, y – beynəlxalq yüzdərəcəli şkala ilə ölçülmüş temperaturdur. Temperatur 273°C -yə bərabərdirsə bu temperatura mütləq sıfır temperaturu deyilir və „T“ ilə işarə edilir. Mütləq temperatur $T = 273 + t$ olur. (10.4) tənliyində mütləq temperaturu tətbiq etsək:

$$V_t = \frac{V_0 \cdot T}{273} \quad \text{olar.}$$

$V_0/273$ qaz kütləsi üçün sabit kəmiyyət olduğundan $V/T = \text{sabit}$ və ya $V/T = V_1/T_1$ olur (10.5)

Deməli, sabit təzyiqdə qazın həcmi mütləq temperatur ilə düz mütənasib olaraq dəyişir.

Misal. 27°C -də qazın həcmi 600 ml-ə bərabərdir. Təzyiq sabit saxlansa 57°C -də qazın həcmi nə qədər olar?

Məsələnin şərtinə görə:

$$V = 600 \text{ ml}; T = 273+27; T_1 = 273 + 57; V_1 = ?$$

$$600/300 = V_1/330$$

$$V_1 = 600 \cdot 330/300 = 660 \text{ ml.}$$

§ 28. ŞARL QANUNU

Şarl ideal qaz kütləsinin həcmi sabit saxlayaraq qazın təzyiqi ilə temperaturu arasındakı asılılığı aydınlaşdırmışdır. O, müəyyən etmişdir ki, qazın həcmi sabit saxlayıb temperaturu bir dərəcə dəyişdikdə qaz öz təzyiqini $t/273$ qədər artırmış olur. Şarl qanunu aşağıdakı kimi ifadə olunur.

Sabit həcmdə qazın temperaturu bir dərəcə dəyişilsə qaz öz təzyiqini 0°C -dəki təzyiqini $t/273$ qədər artırmış olur.

Qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimi olur:

$$P_t = P_0 + P_0 \frac{t}{273} \quad (10.6)$$

P_t – qazın t temperaturdakı təzyiqi,

P_0 – qazın 0°C -dəki təzyiqi,

t – qazın temperaturudur.

(10.5)-ci düstura mütləq temperaturu tətbiq etsək:

$$P_t = \frac{P_0(273 + t)}{273} = \frac{P_0 \cdot T}{273} \quad \text{olar.}$$

$\frac{P_0}{273}$ – qaz kütləsi üçün sabit olduğundan $P_0/T = \text{sabit}$

və ya
$$P/T = P_1/T_1 \quad \text{olar} \quad (10.7)$$

Deməli, sabit həcmdə qazın təzyiqi mütləq temperatur ilə düz mütənasib olaraq dəyişir.

Misal. İçərisində oksigen olan balonun 15°C temperaturda təzyiqi 90 atmosferdir. Qazın həcmi sabit saxlanılırsa 47°C -də qazın təzyiqi nə qədər olar?

Məsələnin şərtinə görə:

$$P = 90 \text{ atm}, T = 273 + 15 = 288, T_1 = 273 + 47 = 320, P_1 = ?$$

Qiymətləri (10.7) düsturunda yerinə yazdıqda

$$P_1 = 320 \cdot 90 / 288 = 100 \text{ atm. alarıq.}$$

§ 29. AVOQADRO QANUNU

Maddələr qaz halında olduqda onların bir çox xassələri ümumi olur. Məsələn, maddənin təzyiqi bərabər surətdə dəyişilsə bu zaman bərk və maye maddənin həcmi dəyişməsi müxtəlif olacaqdır. Qaz maddələrində isə həcm demək olar ki, eyni dəyişəcəkdir.

Maddəni eyni dərəcədə qızdırdıqda bərk və maye maddələrin hər birinin genişlənməsi müxtəlif olacaqdır. Qaz maddələrində isə genişlənmə demək olar ki, bərabər olacaqdır. Ona görə də A.Avoqadro aşağıdakı qanunu çıxarmışdır.

Eyni temperatur və eyni təzyiqdə qazların bərabər həcmlərində bərabər miqdarda molekul vardır.

Avoqadro qanununa görə bütün maddələrin qrammolekullarının kütləsi müxtəlif olmasına baxmayaraq onların hamısında eyni miqdarda molekul vardır. Bu molekulların sayı $6,02 \cdot 10^{23}$ -ə bərabərdir. Bə ədədə Avoqadro ədədi deyilir.

Misal. Bir qram-molekul hidrogen qazı, bir qram-molekul azot qazı, bir qram-molekul karbon qazı və ya 2 q hidrogen qazı, 28 q azot qazı, 44 q karbon qazı götürsək, bunların hər birinin qramla miqdarı eyni olmasa da qram-molekullarının sayı eyni olduğu üçün hər birində eyni sayda molekul vardır ki, bunların da sayı $6,02 \cdot 10^{23}$ -ə bərabərdir.

Avoqadro ədədi aşağıdakı düstur üzrə tapılır.

$$N = F/e \quad (10.8)$$

N - Avoqadro ədədi

F – Faradey ədədi

e – elektronun yükü = $4,8 \cdot 10^{-10}$ e st v və ya $1,6 \cdot 10^{-19}$ kulon

Düsturda qiymətləri yerinə yazdıqda:

$$N = 96500 / 1,6 \cdot 10^{-19} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/q} \cdot \text{mol}$$

BS – sisteminə görə

$$N = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ 1/kq} \cdot \text{mol}$$

Avoqadro qanunundan belə bir nəticə çıxır ki, qaz halında olan maddələrin qram-molekulları eyni şəraitdə bərabər həcm tutmalıdır.

Normal şəraitdə (0°C temperatur, 760 mm civə sütunu və ya 1 atmosfer təzyiqdə) qazın bir qram-molekulunun tutduğu həcm 22,4 litrə bərabərdir.

Bu qram-molekul həcmi adlanır.

Misal. Bir litr helium qazı normal şəraitdə 0,18 qramdır. Qazın molekul çəkisi nəyə bərabərdir?

Həlli: Normal şəraitdə hər bir qazın qram-molekul həcmi 22,4 litrdir. Onda bu həcmnin çəkisi

$$\begin{array}{l} 1 \text{ l} \text{ ----- } 0,18 \text{ q} \\ 22,4 \text{ l} \text{ ----- } x \text{ q} \\ X = 0,18 \cdot 22,4 / 1 = 4 \text{ q və ya } 4 \text{ kq olar.} \end{array}$$

§ 30. MADDƏNİN BƏRK HALI

Fiziki-kimyəvi xassələrinə görə bərk maddələr amorf və kristal olmaqla iki yerə bölünür. Hissəcikləri (atom, ion və molekulları) fəzada nizamlı düzülən və müəyyən düzgün həndəsi formaya, fəza qəfəsinə malik olan bərk maddələrə kristal bərk maddələr deyilir. Hissəcikləri nizamsız düzülən və müəyyən həndəsi forması olmayan maddələrə amorf bərk maddələr deyilir.

Amorf maddələr bütün istiqamətlərdə eyni xassə göstərdiyi halda, kristal maddələr müxtəlif istiqamətlərdə müxtəlif xassə göstərir. Həmçinin amorf maddələr müəyyən temperatur intervalında əridiyi halda, kristallar bir ərimə temperaturuna malik olur.

Kristallar fəza qəfəsinin quruluşuna görə yeddi müxtəlif sinqonyalara bölünür. Bunlar kubik, rombik, rombedrik, tetraqonal, heksaqonal, monoklin, triklin sinqonyalardır.

Fəza qəfəsinin formaları və növləri tillərinin uzunluğu və tillərsarı bucaqlarla (α , β , γ) müəyyənləşdirilir.

Kristalların əsas əlamətlərindən biri onların simmetrik quruluşda olmasıdır. Belə bir quruluş simmetriya oxu, simmetriya müstəvisi və simmetriya mərkəzi ilə səciyyələnir.

Kristal xəyalən bir-birinin əksi olan iki hissəyə bölən müstəviyə simmetriya müstəvisi deyilir.

Kristal səthlərini birləşdirən xətləri yarıya bölən və onun daxilində yerləşən nöqtəyə simmetriya nöqtəsi deyilir.

§ 31. MADDƏNİN MAYE HALI

Maddənin maye halı qaz halı ilə bərk halı arasında aralıq vəziyyəti tutur və bir sıra kəmiyyətlərlə xarakterizə olunur.

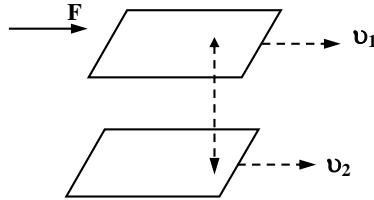
Mayeni səciyyələndirən əsas kəmiyyətlərlərdən biri onun səthi gərilmə əmsalıdır. Səthi gərilmə əmsalının iki fiziki mənası vardır.

1. Səthi gərilmə əmsalı maye səthinin vahid uzunluğuna düşən gərilmə qüvvəsilə mütənasibdir.

$$\sigma = f/l \text{ (dn/sm)} \quad (10.9)$$

2. Səthi gərilmə əmsalı vahid maye səthini gərilmiş halda saxlamaq üçün görülən işlə, yaxud vahid maye səthinin sərbəst enerjisi (F) ilə mütənasibdir:

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{F}{S} \text{ (erq/sm}^2\text{)} \quad (10.10)$$



Şəkil 24. Mayenin laminar axma sxemi

Mayeləri xarakterizə edən ikinci əsas kəmiyyət onun özlülüyüdür. Mayenin özlülüyünü izah etmək üçün nazik təbəqələrdən təşkil olunmuş maye sütunu təsəvvür edək (şəkil 24). Deyək ki, nazik təbəqələrdən birinə V_1 sürəti verərək onu səthə paralel istiqamətdə hərəkətə gətiririk. Bu zaman aşağıdakı maye təbəqəsi də hərəkətə gələcək və səthdən aralandaqca sürəti (V_2) tədricən azalacaq. Üst təbəqə alt təbəqənin sürətini artırmağa çalışdığı halda, alt təbəqə üst təbəqənin sürətini azaltmağa çalışacaqdır. Nəticədə mayenin hərəkətinə qarşı yönəlmiş olan daxili sürtünmə qüvvəsi adlanan müqavimət yaranacaqdır. Həmin daxili sürtünmə qüvvəsi Nyuton tənliyi ilə ifadə olunur.

$$f = \frac{\Delta V}{\eta \Delta X \cdot \Delta S} \quad (10.11)$$

$$\eta = \frac{\Delta X \cdot f}{\Delta X \cdot \Delta S} \quad (10.12)$$

Burada:

η – daxili sürtünmə əmsalı (özlülük)

f – maye təbəqələri arasındakı sürtünmə qüvvəsi

ΔV – maye təbəqələrinin bir-birinə nəzərən hərəkət sürəti

ΔX – maye təbəqələri arasındakı məsafə

ΔS – sürtünən maye təbəqəsinin səth sahəsidir.

Əgər sferik formalı hissəcik maye daxilində şaquli istiqamətdə hərəkət edərsə, ona təsir edən sürtünmə qüvvəsi (f) Stoks qanunu ilə ifadə olunur.

$$f = 6\pi\eta rV \quad (10.13)$$

Burada,

η – özlülük

r – kürənin radiusu

V – hərəkət sürətidir.

Maye kapilyar daxilində hərəkət edirsə, bu zaman yaranan özlülük Puazeyl-Hagen qanunu ilə ifadə olunur:

$$\eta = \frac{\pi r \rho r}{8lV} \quad (10.14)$$

Burada,

r – kapilyarın radiusu

ρ – mayenin axma təzyiqi

τ – axma müddəti

l – kapilyarın uzunluğu

V – mayenin həcmidir.

Yüksək temperaturda mayenin xassələri qazların, aşağı temperaturda isə bərk maddələrin xassələrinə oxşar olur.

Mayelərin molekulyar-kinetik nəzəriyyəsini İ.Frenkel vermişdir. Həmin nəzəriyyəyə görə maye molekulaları istiqamətlənərək nisbətən nizamlı vəziyyətdə olur. Mayelərdə belə halın yaranması bərk maddələrdən fərqli olaraq yalnız molekulaların yaxın əhatəsində mövcud olur.

Mayelərin xassələri onların kimyəvi təbiətindən asılı olur. Bəzi mayelərin səthi gərilməsi və özlülükləri aşağıdakı cədvəllərdə (cədvəl 6 və 7) verilmişdir.

Cədvəl 6

20⁰C-də bəzi mayelərin səthi gərilməsi

maye	σ dn/sm	maye	σ dn/sm
Etil efiri	17,00	Benzol	28,88
Etil spirti	22,30	CS ₂	30,50
Metil spirti	22,61	Su	72,75
Aseton	23,70	Maye civə	471,60
Sirkə turşusu	27,63		

Müxtəlif temperaturlarda suyun səthi gərilmə əmsalı

Temp. ⁰ C	0	20	40	60	80	100
σ dn/sm	75,64	72,75	69,69	66,18	62,75	58,75

Bəzi mayelərin özlülüyü

maye	Temp. ⁰ C	Özlülük n•san/m ²	maye	Temp. ⁰ C	Özlülük n•san/m ²
Su	25	0,0089	Polad ərintisi	1600	0,05-0,07
Qliserin	25	5,0			
Gənəgərçək yağı	25	6,21	Çuqun ərintisi	1425	0,015
Mis ərintisi	1189	0,0327	Domna şlakı	1500	0,2-0,5
Qalay ərintisi	301	0,0168	Marten şlakı	1600	0,3-0,5

Müxtəlif temperaturda suyun özlülüyü

Temp. ⁰ C	0	20	40	60	80	100
σ,(pz)	0,0178	0,0100	0,0066	0,0048	0,0037	0,0029

Suallar və çalışmalar

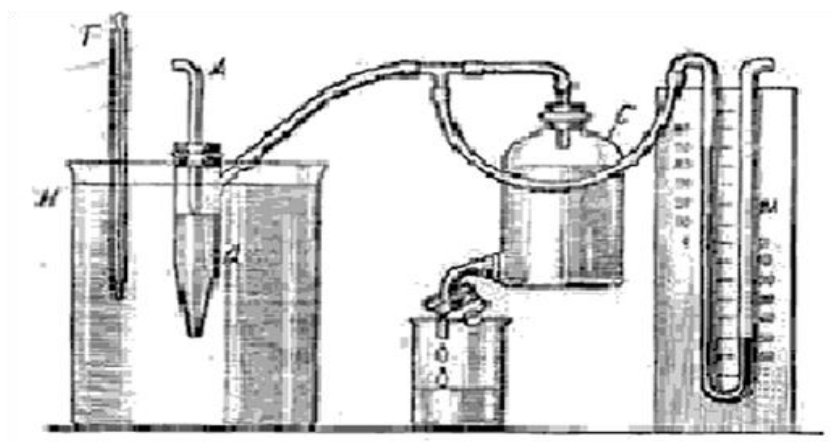
1. Qazın sıxlığı nəyə deyilir və necə tapılır?
2. Mendeleyev-Klapeyron tənliyi vasitəsilə qazın və buxarın nəyini tapmaq mümkündür.
3. Qaz halının tənliyindən nə üçün istifadə olunur?
4. Bir qram hidrogen, bir qram oksigen və bir qram karbon qazının normal şəraitdə həcmi nə qədər olar?
5. $27 \cdot 10^{21}$ molekul qazın normal şəraitdə həcmi nə qədər olar.
6. Qazın temperaturu sabit qaldıqda qazın təzyiqi ilə həcmi arasındakı asılılıq necə ifadə olunur?
7. Gey-Lüssaq qanununu deyir və onun riyazi ifadəsini yazın.
8. Kristal qəfəsi hansı rabitə növləri ilə əmələ gəlir?
9. Bərk maddələrin ərimə temperaturu necə təyin edilir?
10. K_2SO_4 , $NaNO_3$, KCl , B , SiC , AlN , BN , $CaCl_2$ – Bu maddələrdən hansılar ion və atom qəfəsi əmələ gətirir?

Laboratoriya işi № 26

MAYELƏRİN SƏTHİ GƏRİLMƏSİNİN REBİNDER ÜSULU İLƏ TƏYİNİ

TƏCRÜBİ HİSSƏ

1. D sınaq şüşəsinin yarısına qədər distillə edilmiş su töküb A borusu taxılmış tıxac ilə bağlayın. A – borusunun aşağı hissəsi kapilyar vəziyyətində olur. Sınaq şüşəsini adi su olan H termostatına bərkidin.



Şəkil 25. Rebinder cihazının sxemi

2. H – termostatında lazım olan temperaturu yaratdıqdan sonra C qabından damcı-damcı suyu buraxın. Suyu damcılatdıqda elə sürətlə etmək lazımdır ki, A – borusundan keçib əmələ gələn hava qarışığını saymaq mümkün olsun. Bu zaman əmələ gələn təzyiqli (P_0) manometr vasitəsi ilə qeyd edin.
3. D – şüşə borusundakı suyu tullayın. Sınaq şüşəsini təyin ediləcək məhlul ilə yaxalayın və sınaq şüşəsinə təyin ediləcək məhluldan əlavə edin. 2-ci bənddə olduğu kimi mayeni damcıladın və maye üzərində əmələ gələn təzyiqli manometr vasitəsi ilə qeyd edin. Bu təzyiqli P ilə işarə edək.
4. Mayenin səthi gərilməsini təyin etmək üçün aşağıdakı düsturdan istifadə edin.

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0} \quad (10.15)$$

σ_0 – müəyyən temperaturdakı suyun səthi gərlməsini göstərir. Bunu isə 8 №-li cədvəldən tapın.

Misal. Sirkə turşusunun 15⁰C-də səthi gərlməsi təyin edildikdə aşağıdakı nəticə alınmışdır.

Cədvəl 8

Təyin ediləcək maye	Manometrin göstərməsi			
	1	2	3	Orta
Distillə suyu	11,5	11,5	11,5	11,5
0,1N sirkə turşusu məhlulu	10,5	10,5	10,6	10,5

Həlli: Əlavədə göstərilən cədvələ görə 15⁰C-də suyun səthi gərlməsi $\sigma_0 = 73,26$ erq/sm²-dir.

Qiymətləri (8.15) düsturda yerinə yazsaq,

$$\sigma = 73,26 \cdot 10,5 / 11,5 = 66,88 \text{ erq/sm}^2$$

$$\text{BS sisteminə görə } \sigma = 66,88 \cdot 10^{-3} \text{ coul/m}^2$$

Laboratoriya işi № 27

PARAXORUN HESABLANMASI

Üzvi birləşmələrdə molekulların quruluşunu, xassələrini və molekullararası qarşılıqlı təsiri təyin etmək üçün paraxor adlanan kəmiyyətdən istifadə olunur.

Məlumdur ki, mayenin səthi gərilmə əmsalı sıxlığı və doymuş buxarının sıxlığı arasında aşağıdakı əlaqə mövcuddur:

$$\sigma = k (d_m - d_b)^4 \quad (10.16)$$

Burada, σ – mayenin səthi gərilmə əmsalı (SQS-də dN/sm və ya BS-də n/m),

k – temperaturdan asılı olmayan və maye molekullarının quruluşundan və tərkibindən asılı olan mütənasiblik əmsalı,

d_m , d_b - isə uyğun olaraq mayenin və buxarın sıxlığıdır (SQS-də q/sm^2 və ya kq/sm^2)

(10.16) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmağa bilirik:

$$K^{1/4} = \sigma^{1/4} / d_m - d_b \quad (10.17)$$

(10.17) ifadəsinin sağ və sol tərəfini maddənin molekul kütləsinə (M) vursaq alarıq.

$$Mk^{1/4} = M \sigma^{1/4} / d_m - d_b \quad (10.18)$$

Buradan, $Mk^{1/4}$ kəmiyyəti paraxor adlanır və P ilə işarə olunur. Yəni:

$$P = M \sigma^{1/4} / d_m - d_b \quad (10.19)$$

Kritik temperaturdan uzaq temperaturlarda buxarın sıxlığı mayenin sıxlığından çox-çox kiçik olduğu üçün onu nəzərə almamaq olar, onda (10.19) –u belə yazmağa bilirik:

$$P = M \sigma^{1/4} / d_m \quad (10.20)$$

(10.20) ifadəsindən görünür ki, $\sigma_0=1$ olduqda,

$$P = M/d_m = V_M$$

Yəni, paraxor molekulyar həcmə bərabər olur. Paraxor additivlik xassəsinə malik olur, yəni maddənin paraxoru onun atomlarının paraxorları cəmi ilə molekullarının ayrı-ayrı quruluş elementlərinin cəminə bərabərdir.

$$P = \sum_{n=1}^{n=a} nP_a + \sum_{i=0}^{i=j} jP_i \quad (10.21)$$

İstənilən maddənin paraxorunu hesablamaq üçün cədvəl 9-dan istifadə etmək lazımdır.

Cədvəl 9

Bəzi atomların və inkrementlərin paraxorları

Atomlar	P	İnkrementlər	P
C	4,8	Üçqat rabitə	46,6
H	17,1	İkiqat rabitə	23,2
N	12,5	Üç üzvlü həlqə	16,7
O	20,0	Dörd üzvlü həlqə	8,5
S	48,2	Beş üzvlü həlqə	8,5
Cl	54,3	Altı üzvlü həlqə	6,1

Molekulu əmələ gətirən atomların və rabələrin paraxorları əsasında istənilən mayenin paraxorunu hesablamaq olar. Məsələn, benzolun paraxorunu belə hesablanır.

$$P = 6P_C + 6P_H + 3P_{=} + P_{\text{altı üzvlü həlqə}} = 6 \cdot 4,8 + 6 \cdot 17,1 + 3 \cdot 23,2 + 6,1 = 207,1$$

$$P = 207,1$$

Laboratoriya işi № 28

OSTVALD VİSKOZİMETRİ VASİTƏSİLƏ MƏHLULLARIN ÖZLÜLÜYÜNÜN TƏYİNİ

Özlülük və ya daxili sürtünmə - mayenin öz hissəciklərinin qarşılıqlı hərəkətinə müqavimət göstərmə xassəsidir.

Əgər hər hansı bir mayenin içərisində bərabər S sahələri olan və bir-birindən h qədər aralı olan iki paralel müstəvi olduğunu fikrimizə gətirsək, onda bu müstəvilərdən birini o birinə nisbətən V sürəti ilə hərəkət etdirmək üçün hər hansı bir f qüvvəsi lazım olacaqdır. Bu qüvvə sahə və sürətlə düz, sahələr arasındakı məsafə ilə tərs mütənasibdir (8.21).

Özlülük əmsalının ölçü vahidini tapmaq üçün (10.22) formuluna uyğun ölçü vahidlərini yerinə yazsaq (BS vahidlər sistemi üçün) aşağıdakını alırıq.

$$\eta = \frac{f \cdot \Delta X}{\Delta S \cdot \Delta V} = \frac{\frac{n \cdot m}{m^2 m}}{san} = n \cdot san / m^2 \quad (10.22)$$

SQS – sistemində isə dinamik özlülüyn vahidi puaz adlanır. Puazın 1/100 hissəsinə santipuaz deyilir.

Sahələri 1 sm^2 olan bir-birindən 1 sm məsafədə yerləşən, biri digərinə nisbətən 1 sm/san sürətlə hərəkət edən iki paralel müstəvinin qarşılıqlı hərəkətinə bir dina qüvvə ilə müqavimət göstərən mayenin özlülüynü 1 puaz qəbul edilmişdir.

Dinamik özlülüyn fiziki və texniki ölçü sistemlərindəki vahidləri arasında aşağıdakı asılılıq vardır.

$$1 \text{ puaz} = \frac{1}{98.1} \text{ kq} \cdot \text{san} / \text{m}^2$$
$$1 \text{ kq} \cdot \text{san} / \text{m}^2 = 98.1 \text{ puaz}$$

Dinamik özlülük əmsalının xüsusi çəkiyə nisbətində kinematik özlülük deyilir.

$$\nu = \frac{\eta}{P} \quad (10.23)$$

SQS – sistemində kinematik özlülüyn vahidi $1 \text{ sm}^2/\text{san}$ kəmiyyəti qəbul edilir və stoks (st) adlanır. Stoksun 1/100 hissəsinə santistoks (s.st) deyilir.

İşin gedişi: əksər halda təcrübi olaraq müxtəlif mayelərin nisbi özlülüyü təyin olunur, yəni tədqiq olunan mayenin özlülüyünün hər hansı etalon maye özlülüyünə nisbəti tapılır. Etalon maye kimi əksər halda müxtəlif temperaturlarda özlülüyü dəqiq məlum olan su götürülür. Puazeyl düsturu belədir:

$$\eta = \rho \cdot \tau \quad (10.24)$$

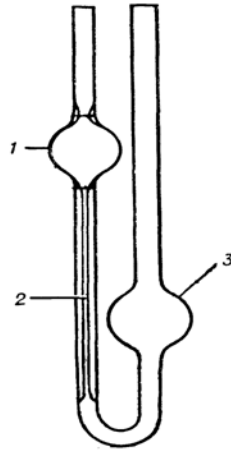
Əgər (10.24) ifadəsində özlülüyün bir qiymətini tədqiq olunan mayenin özlülüyü η_x kimi və ikinci bir qiymətini suyun özlülüyü η_{H_2O} kimi götürsək şəraitin eyni qiymətində həmin tənliklərin nisbəti belə olur.

$$\frac{\eta_x}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_{H_2O} \cdot \tau_{H_2O}} \quad (10.25)$$

Burada təzyiqli sıklıqla əvəz etsək:

$$\eta_x = \eta_{H_2O} \cdot \frac{d_x \tau_x}{d_{H_2O} \cdot \tau_{H_2O}} \quad (10.26)$$

(10.26) tənliyindəki $\eta_{H_2O}/d_{H_2O} \cdot \tau_{H_2O}$ nisbəti verilmiş viskozimetr üçün sabitdir. Ona görə də əgər viskozimetr sabiti məlumdursa, onda η_x –i təyin etmək üçün ancaq τ_x -i təcrübi ölçmək lazım gəlir.



Şəkil 26. Ostvald viskozimetri

Mayelərin özlülüyünü ölçmək üçün bir çox cihazlar təklif edilmişdir. Bunlara misal olaraq kapilyar viskozimtrləri (Osvald, Ubbeloid, Ostvald-Pinkeviç) göstərmək olar. Bu viskozimtrlər dirsəklərindən

birində kapilyar olan U – şəkilli borudan ibarətdir (şəkil 26). Özlülüyü ölmək üçün viskozimetrlər əvvəl asetonla yuyulur və efirlə qurudulur. Sonra viskozimetrin sağ dirsəyinin genişlənmiş hissəsinin sol yarısı dolana qədər distillə edilmiş su tökülür. Mayenin səviyyəsi üstdəki nişandan 2-3 mm hündürdə olmaq şərtilə etalon maye rezin armudvari boru vasitəsilə viskozimetrin sol dirsəyinə qovulur. Sonra rezin boru kənar edilir və maye öz ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında kapilyardan axıdılır. Mayenin iki menisk arasındakı axma müddəti saniyə ölçənlə qeyd edilir. Bu əməliyyatı üç dəfə təkrar edib, axma müddəti üçün orta qiymət tapılır (τ_{H_2O}).

Sonra su viskozimetrdən boşaldılır, tədqiq olunan maye ilə 2-3 dəfə yuyulur, oraya yuxarıda deyildiyi kimi tədqiq olunan maye tökülür və həmin mayenin iki menisk arasındakı axma müddəti təyin edilir.

Orta qiymət τ_x tapılır və alınmış τ_{H_2O} , τ_x (10.26) ifadəsində yerinə yazılır və η_x hesablanır.

Laboratoriya işi № 29

MOLEKULYAR REFRAKSİYANIN HESABLANMASI

Hər hansı bir maddəni xarici elektrik sahəsinə daxil etsək onda həmin maddənin atomları, molekulları və elektronları müəyyən dəyişmələrə uğrayır. Bu dəyişmələrə ümumi halda polyarizasiya deyilir. Buraya elektronların nüvəyə nisbətən yerdəyişməsi (buna elektron polyarizasiyası deyilir və π_e – ilə işarə olunur), molekulu təşkil edən atomların bir-birinə nisbətən yerdəyişməsi (buna atom polyarizasiyası deyilir və π_a ilə işarə olunur) və polyar molekulların sahəsinin təsiri istiqamətində orientasiyası (buna orientasiya polyarizasiyası deyilir və π_{or} ilə işarə olunur) daxildir. Deməli, molekulyar polyarizasiya π_m aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\pi_m = \pi_e + \pi_a + \pi_{or}. \quad (10.27)$$

Görünən şüanın rəqs tezliyi çox böyükdür (10^{15} rəqs/san). Atomlar belə böyük sürətlə rəqs edə bilmir. Odur ki, görünən şüanın təsiri ilə atom və oriyentasiya polyarizasiyası baş vermir. Elektronlar isə daha az kütləyə malik olduğu üçün görünən şüanın təsiri ilə polyarizasiyaya uğrayır. Odur ki, (10.27) ifadəsini aşağıdakı kimi yazma bilərik:

$$\pi_M = \pi_e.$$

π_M – yə molekulyar (və ya molyar) refraksiya deyilir və R_M ilə işarə olunur. Onda,

$$R_M = \pi_e$$

Molyar refraksiya (1 mol maddənin refraksiyası) aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (10.28)$$

Burada, n – şüasındırma əmsalı

d – maddənin sıxlığı

M – maddənin molekulyar kütləsidir.

Molyar refraksiya ilə yanaşı xüsusi refraksiyadan da bir qram maddənin refraksiyasından istifadə olunur.

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (10.29)$$

Burada n – ölçüsüz kəmiyyətdir. Odur ki, (10.28) və (10.29) ifadələrindən alınır. R_M – in ölçüsü həcm ölçüsüdür və sm^3 -lə ifadə olunur.

(10.26) və (10.27) ifadələrindən alınır ki, molyar refraksiya R_M xüsusi refraksiyanın qram molekül kütləsinə vurma hasilinə bərabərdir.

Beləliklə, molekulyar refraksiya riyazi cəhətcə bir mol maddə molekullarının xüsusi həcminə bərabərdir və yalnız maddənin polyarlığından asılı olub, temperaturdan və maddənin aqrekat halından asılı deyil. Belə ki, molekulların elektron örtükləri atom və ionlar örtüklərinin cəmindən ibarətdir. Buna görə də molyar refraksiya atom və ionların refraksiyaları cəminə bərabər olur. Refraksiyanı molekulu təşkil edən hissəciklər vasitəsilə hesabladığımızda, atomların valentlik halları da nəzərə alınmalıdır. Odur ki, bu zaman ikiqat, üçqat və sair rabitələrin inkrementləri də nəzərə alınır. Onda belə yazılır:

$$R_M = \sum R_a + \sum R_i \quad (10.30)$$

Burada,

R_a – atom refraksiyası

R_i – inkrementlərin refraksiyasıdır.

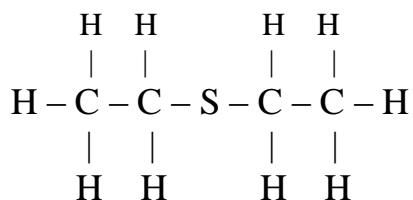
(10.30) ifadəsinə görə molyar refraksiya additiv xassəyə malikdir.

Rabitələrə görə molyar refraksiyanın hesablanması (C – H, O – H, N – H, C – O və s.) atom refraksiyasına görə hesablama nisbətən həqiqətə daha uyğundur. Çünki işığın təsiri ilə rabitəni əmələ gətirən valent elektronları polyarlaşır. Lakin hər iki halda təxmini qiymətlər alınır.

(10.30) ifadəsinə əsasən hesablama aparıb, molekulu quruluşunu təyin etmək olar. Bunun üçün (10.28) ifadəsinə əsasən alınmış qiyməti təcrübədən alınmış qiymətlərlə müqayisə etmək lazımdır. Bu zaman alınmış qiymətlər uyğun gələrsə, deməli molekül verilmiş quruluşa malikdir. Alınmış fərq $0,2-0,4 \text{ sm}^3$ olarsa, bu təcrübənin və hesablanmanın xətası ola bilər.

İndi isə aşağıdakı misala baxaq.

Additivlik xassəsindən istifadə edib, dietilsulfidin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ nəzəri olaraq molyar refraksiyanı hesablayaq. Bunun üçün onun quruluş formulu yazaq:



Cədvəl 10

Bəzi maddələrin atom və rabitə refraksiyaları

Rabitə	Rabitə refraksiyası sm^3	Atom	Atom refraksiyası sm^3
1	2	3	4
C – H	1,676	-C-	2,418
C – C	1,296	-H	1,100
C = C	1,733	-O-C-	2,211
C – S	4,61	O	1,525
O = C	2,211	O – H	1,643
O – H	1,525	Br, J	13,900
H – H	1,76	O	5,967
H – N	4,12		

Sonra uyğun rabitələrin refraksiyalarını cədvəl 3-dən götürüb R_M -i hesablayırıq.

$$R_M = 2R_{C-C} + 10R_{C-H} + 2R_{C-S} = 28,7\text{sm}^3$$

Atom refraksiyalarına görə isə belə hesablanır:

$$R_M = 4R_C + 10R_H + R_S = 4 \cdot 2,418 + 10 \cdot 1,160 + 7,69 = 28,36\text{sm}^3$$

XI FƏSİL

KİMYƏVİ TERMODİNAMİKA

Termodinamikada fiziki və kimyəvi proseslər zamanı müxtəlif növ enerjinin iş və istilik şəklində ekvivalent olaraq qarşılıqlı çevrilmə qanunauyğunluqları öyrənilir.

Termodinamika – fiziki, texniki və kimyəvi olmaqla üç yerə bölünür.

Fiziki termodinamikada fiziki proseslər zamanı enerjinin qarşılıqlı çevrilmə, texniki termodinamikada iş və istiliyin qarşılıqlı çevrilmə, nəhayət kimyəvi termodinamikada kimyəvi reaksiyalar zamanı enerji mübadiləsinin qanunauyğunluqları öyrənilir. Termodinamikanın əsasını üç qanun təşkil edir. Birinci qanunu izah etməzdən əvvəl bəzi anlayışlarla tanış olaq.

Xarici mühitdən təcrid olunmuş cismə və ya cisimlər yığınınə termodinamik sistem deyilir. Termodinamik sistemlər homogen və heterogen olmaqla iki yerə bölünür.

Sistem bir fazadan ibarətdirsə homogen, iki və daha çox fazadan təşkil olunmuşsa heterogen adlanır.

Eyni tərkibə və eyni fiziki-kimyəvi xassəyə malik olan, sistemin başqa hissəciklərindən müəyyən səth təbəqəsi ilə ayrılı bilən bircinsli sistemə *faza* deyilir.

Termodinamik sistemin halını xarakterizə edən bütün fiziki-kimyəvi parametrlərə termodinamik parametrlər (P , V , T , m_1 , m_2 , m_3) deyilir.

Termodinamik parametrlərin dəyişməsi ilə baş verən proseslərə termodinamik proseslər (izobarik, izoxorik, izotermik, adiaratik) deyilir.

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 olur. Ekstensiv hal parametrləri sistemdə olan maddə miqdarından asılıdır. Məsələn: kütlə, həcm, istilik tutumu intensiv hal parametrləri sistemdə olan maddə miqdarından asılı olmayıb, yalnız sistemin özünəməxsus xüsusiyyətləri ilə müəyyənləşir. Sistemin bir haldan digər hala keçməsinə *proses* deyilir. Proses zamanı hal parametrlərindən heç olmazsa birinin qiyməti dəyişir.

Təcrübi faktların ümumiləşdirilməsi nəticəsində enerjinin itməməsi və saxlanması qanunu aşkar edilmişdir. Təcrid olunmuş sistemdə bütün enerji növlərinin cəbri cəmi sabitdir, yəni

$$\sum E = \text{const} \quad (11.1)$$

§ 32. DAXİLİ ENERJİ. TERMODİNAMİKANIN I QANUNU

Kimyəvi termodinamikada daxili enerji anlayışı mühüm məna kəsb edir.

Sistemin daxili enerjisi dedikdə sistemin tərkibində olan bütün hissəciklərin kinetik və potensial enerjilərinin cəmi nəzərdə tutulur.

Daxili enerji bir cisimdən iki formada ötürülə bilər.

1. İstilik formasında
2. İş formasında

Hissəciklərin toxunması ilə enerjinin ötürülmə forması istilik, qüvvə təsiri altında kütlənin yerdəyişməsi ilə enerjinin ötürülmə forması – işdir.

Sistemin daxili enerjisi prosesin keçid yolundan asılı olmayıb, sistemin ilkin və son hallarından asılı olduğu üçün hal funksiyasıdır.

Sistemin ilk halının daxili enerjisini u_1 ilə son halının daxili enerjisini u_2 ilə işarə etsək, proses zamanı daxili enerjinin dəyişməsi (ΔH) belə ifadə olunur:

$$\Delta H = U_2 - U_1 \quad (11.2)$$

(11.2) bərabərliyi termodinamikanın birinci qanununun birinci riyazi ifadəsidir.

Termodinamikanın birinci qanunu enerjinin itməməsi və saxlanması qanununun bir xüsusi halı olub belə ifadə olunur: Sistem tərəfindən udulan istilik daxili enerjisinin dəyişməsi ilə sistem tərəfindən xarici qüvvələrə qarşı görülən işin cəminə bərabər olur:

$$Q = \Delta U + A \quad (11.3)$$

Burada, Q – sistem tərəfindən udulan istilik miqdarı

A – sistem tərəfindən görülən işdir.

(11.3) tənliyi termodinamikanın birinci qanununun ikinci və əsas riyazi ifadəsidir.

Termodinamikada sistem tərəfindən udulan istilik müsbət, itirilən istilik mənfi, həmçinin sistemin xarici qüvvələrə qarşı gördüyü iş müsbət, xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü iş isə mənfi qəbul olunur.

(11.3) tənliyini bir sıra xüsusi hallar üçün araşdıraq. Fərz edək ki, proses zamanı sistem tərəfindən heç bir iş görülmür ($A=0$). Onda (11.3) tənliyinə əsasən yazıla bilər.

$$Q = \Delta U, \text{ yaxud } -Q = -\Delta U$$

Buradan alınır ki, sistem tərəfindən udulan istilik ancaq sistemin daxili enerjisinin artmasına, yaxud ayrılan istilik daxili enerjinin azalmasına bərabər olmalıdır.

Proses zamanı istilik udulmursa və itmirsə (11.3) tənliyini aşağıdakı kimi yazı bilərik:

$$A = -\Delta U \text{ və yaxud } -A = \Delta U$$

Buradan sistem tərəfindən görülən iş daxili enerjinin azalmasına və yaxud üzərində görülən iş daxili enerjinin artmasına bərabərliyi alınır.

Sistem təcrid olunmuşsa $\Delta U=0$ və (11.3) tənliyinə əsasən yazı bilərik:

$$Q = A \text{ və yaxud } -Q = -A$$

Deməli, bu halda udulan istilik sistem tərəfindən görülən işə və yaxud sistem üzərində görülən iş itirilən istiliyə bərabər olur.

Fərz edək ki, sistem qaz halındadır. Sistemin həcmnin dəyişməsi dV olarsa görülən iş aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$dA = p dV \quad (11.4)$$

Burada p – qazın təzyiqidir.

İzobarik prosesdə ($p=\text{const}$), görülən işi belə hesablaya bilərik.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (11.5)$$

A -nın qiymətini (9.3) –də yerinə yazsaq

$$Q_p = \Delta H + p\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (11.6)$$

ΔH – entalpiya adlanır.

Termodinamikada daxili enerji ilə yanaşı sistemin halını xarakterizə etmək üçün istifadə olunan termodinamik funksiyalardan biri də entalpiyadır. Entalpiya H belə ifadə olunur:

$$H = U + PV \quad (11.7)$$

Entalpiya da sistemin daxili enerjisi kimi prosesin keçid yolundan asılı olmayıb, prosesdə iştirak edən maddələrin ilkin və son hallarından asılı olduğu üçün sistemin hal funksiyasıdır. İzoxorik prosesdə sistemin halını xarakterizə etmək üçün daxili enerjiden, izobarik prosesdə - entalpiyadan istifadə olunur.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (11.8)$$

Beləliklə, izobarik proseslərin istilik effekti hal funksiyası olub entalpiyanın dəyişməsinə bərabərdir.

Məsələ 1. Normal şəraitdə götürülmüş 11,2 litr arqon sabit həcmdə 673K temperaturda qızdırılır. Qazın daxili enerji dəyişməsini hesablayın.

Həlli: İzoxor proseslər üçün $A=0$

$$\Delta H = Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot dT$$

İdeal biratomlu qazlar üçün $C_v = \frac{3}{2} R$ onda

$$\Delta H = \frac{11.2}{22.4} \int_{273}^{673} 1.5 \cdot 8.314 \cdot dT = 0.5 \cdot 1.5 \cdot 8.314 \cdot (673-273) = 2494.2 \text{ c}$$

Məsələ 2. 3 mol su buxarı 400 K temperaturda $1.2 \cdot 10^5$ Pa təzyiqdən $1.2 \cdot 10^4$ Pa təzyiqə izotermik genişləndikdə görülən işi hesablayın.

Həlli: Su buxarını ideal qaz hesab etsək

$$A = nRT \lg \frac{P_1}{P_2} = 2.303 \cdot 3 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ c/mol} \cdot \text{K} \cdot 400 \text{ K} \cdot \lg(1.2 \cdot 10^5 / 1.2 \cdot 10^4) = 229.7 \text{ kc}$$

Məsələ 3. 360 q su atmosfer təzyiqində 423K temperaturda buxarlandıqda daxili enerji dəyişməsinə hesablayın. Suyun buxar əmələgəlmə istiliyi 38 kc/mol olur. Buxarı ideal qaz hesab edib mayenin həcmi nəzərə almamaq olar.

Həlli: Termodinamikanın I qanununa görə

$$\Delta H = Q - A$$

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

$$\begin{aligned} A &= P \cdot \Delta V = P(V_{bux} - V_{maye}) = P \cdot V_{bux} = P \cdot n \cdot V_m = \\ &= 1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 360 / 18 \text{ mol} \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol} \cdot 423 / 273 = \\ &= 703200 \text{ c} = 70.3 \text{ kc} \\ \Delta H &= 760 - 70.3 = 689.7 \text{ kc} \end{aligned}$$

§ 33. TERMOKİMYA. HESS QANUNU

Kimyəvi proseslərin əksəriyyəti, istilik ayrılması və ya udulması ilə müşayiət olunur. İstilik ayrılması ilə gedən reaksiyalar ekzotermik, istilik udulması ilə gedən reaksiyalar isə endotermik reaksiyalar adlanırlar. Reaksiya zamanı ayrılan və ya udulan istilik miqdarı reaksiyanın istilik effekti adlanır.

Termokimya – kimyəvi termodinamikanın reaksiyalarının istilik effektlərini öyrənən bölməsidir.

Termodinamikadan fərqli olaraq, termokimyada proses zamanı ayrılan istilik işarəcə müsbət, udulan istilik isə mənfi qəbul olunmuşdur.

Reaksiyanın istilik effekti Hess tərəfindən təcrübi yolla verilmiş qanuna tabe olur. Bu qanuna görə, kimyəvi reaksiyanın istilik effekti

yalnız başlanğıc maddələrin və son məhsulların təbiəti və halı ilə müəyyən olunub, prosesin aralıq mərhələlərindən asılı deyil.

Hess qanununun ödənilməsi üçün vacib şərtlərdən biri də, reaksiyanın başlanğıcında və sonunda sistemin temperaturunun eyni olmasıdır. Beləliklə, Hess qanunu, daha ümumi qanun olan termodinamikanın I qanununun xüsusi halıdır.

$$Q_v = \Delta u, \quad Q_p = \Delta H \text{ və } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ olduğundan} \\ Q_p - Q_v = P\Delta V \quad (11.9)$$

Yəni, reaksiyanın sabit təzyiqdəki və sabit həcmdəki istilik effektinin qiymətlərinin fərqi reaksiya zamanı görülmən həcmi genişlənmə işinə bərabərdir. Reaksiya qaz fazasında gedərsə və qaz qarışığı ideal qaz hesab edilə bilərsə,

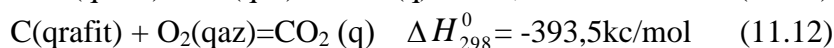
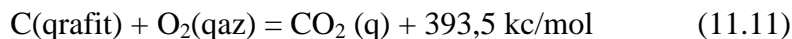
$$P\Delta V = \Delta nRT \text{ olduğu üçün} \\ Q_p - Q_v = \Delta nRT \quad (11.10)$$

Burada, Δn – reaksiya nəticəsində molların sayının dəyişməsidir.

Əgər reaksiya maye və ya bərk halda gedərsə, həcm dəyişikliyi cüzi olur və (11.9) ifadəsində $P\Delta V = 0$ qəbul edilir. Bu halda $Q_p = Q_v$ olur.

Əksər hallarda reaksiyanın istilik effekti $p = \text{const}$ şəraiti üçün verilir və ΔH -la işarə edilir.

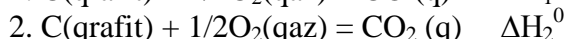
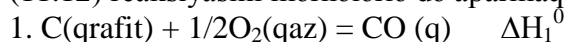
Reaksiyanın termokimyəvi tənliyi, istilik effekti termokimyəvi işarələndikdə (11.11), termodinamik işarələndikdə isə (9.12) şəklində yazılır.



İstilik effektinin ΔH_{298}^0 – şəklində yazılması, onun standart şəraitə aid olduğunu göstərir.

Standart şərait olaraq 298 K temperatur və 1 atm təzyiq götürülür.

(11.12) reaksiyasını mərhələrlə də aparmaq olar.



Təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, $\Delta H_2^0 = 283 \text{ kc/mol}$, ΔH_1^0 –i isə təcrübi yolla dəqiq təyin etmək çox çətinidir, çünki CO ilə yanaşı, həmişə müəyyən qədər CO_2 –də alınır. Bu reaksiyanın istilik effektini Hess qanununa görə hesablaya bilərik.

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 \text{ olduğu üçün}$$

$$\Delta H_1^0 = \Delta H^0 - \Delta H_2^0 = 393,5 - 283 = 110,5 \text{ kc/mol}$$

Termokimyada maddələrin iki termodinamik xarakteristikası - əmələgəlmə istiliyi və yanma istiliyi mühüm əhəmiyyətə malikdir.

1 mol mürəkkəb maddənin müvafiq bəsit maddələrdən əmələgəlmə reaksiyasının istilik effekti əmələgəlmə istiliyi adlanır. Aydın ki, bəsit maddənin əmələgəlmə istiliyi sıfıra bərabərdir.

1 mol maddənin tam yanması reaksiyasının istilik effektinə yanma istiliyi deyilir.

Əmələgəlmə və yanma istiliklərinin standart şəraitə gətirilmiş qiymətləri – standart əmələgəlmə, yaxud yanma istiliyi adlanır.

Təcrübi yolla qeyri-üzvi maddələrin əmələgəlmə, üzvi maddələrin isə yanma istiliyi asan təyin oluna bilyindən qeyri-üzvi maddələrin reaksiyalarının istilik effektləri əmələgəlmə istiliyinə, üzvi maddələrin reaksiyalarının istilik effektləri isə yanma istiliyinə əsasən hesablanır. Bunun üçün Hess qanunundan çıxan aşağıdakı nəticələrdən istifadə edilir.

a) Reaksiyanın istilik effekti reaksiya məhsullarının əmələgəlmə istiliklərinin cəmi ilə başlanğıc maddələrin əmələgəlmə istilikləri cəminin fərqinə bərabərdir.

$$\Delta H_{reak.} = \sum \Delta H_{a.g.məhs.} - \sum \Delta H_{a.g.başl.} \quad (11.13)$$

b) Reaksiyanın istilik effekti başlanğıc maddələrin yanma istiliklərinin cəmi ilə reaksiya məhsulunun yanma istilikləri cəminin fərqinə bərabərdir.

$$\Delta H_{reak.} = \sum \Delta H_{yan.başl.} - \sum \Delta H_{yan.məhs} \quad (11.14)$$

Müasir məlumat kitablarında məlum birləşmələrin əksəriyyətinin əmələgəlmə və yanma istiliklərinin qiymətləri verilir.

Yuxarıda göstərilənlərdən başqa, Hess qanunundan aşağıdakı nəticələr də çıxır.

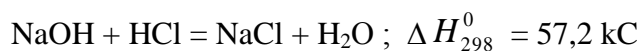
1. Hər hansı kimyəvi maddənin parçalanma istiliyi, əks işarə ilə həmin maddənin əmələgəlmə istiliyinə bərabərdir.

2. Əgər iki reaksiya nətiəsində sistem eyni başlanğıc haldan iki müxtəlif son hala keçirsə, bu reaksiyaların istilik effektlərinin fərqi, sistemin bir son haldan digər son hala keçməsinin istilik effektinə bərabərdir.

3. Əgər sistem iki reaksiya nətiəsində, iki müxtəlif başlanğıc hallardan eyni bir son hala keçirsə, onda reaksiyaların istilik effektlərinin fərqi sistemin bir başlanğıc haldan digərinə keçməsinin istilik effektinə bərabərdir.

Termokimyada başqa istilik effektlərindən də istifadə edilir: həll-olma istiliyi, ərimə istiliyi, neytrallaşma istiliyi və s.

Turşunun ekvivalentinin əsasın bir ekvivalentini neytrallaşdırması zamanı ayrılan istilik neytrallaşma istiliyi adlanır.

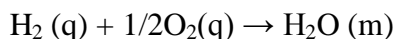


Təcrübə göstərir ki, bütün qüvvətli əsas və turşuların duru məhullarının qarşılıqlı təsiri üçün neytrallaşma istiliyi sabit kəmiyyət olub,

57,2 kC-dur. Bu fakt neytrallaşma istiliyinin sabitliyi qanunu adlanır və elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin təcrübi sübutlarından biri hesab olunur.

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

Həlli:



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

Δn – reaksiya nəticəsində qaz mollarının dəyişməsidir.

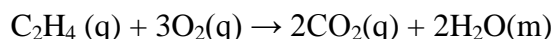
$$\Delta n = \sum n_{\text{məhs}} - \sum n_{\text{başl}} = 0 - 1 - 0,5 = -1,5 \text{ mol onda}$$

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

$$\Delta H = -285,8 \text{ kc/mol}$$

Məsələ 2. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{q})$, $\text{CO}_2(\text{q})$ və $\text{H}_2\text{O}(\text{m})$ maddələrinin standart əmələgəlmə istilikləri uyğun olaraq 52,3, -393,5 və $\Delta H = -285,8 \text{ kc/mol}$ -dur. a) $P = \text{const}$, b) $V = \text{const}$ olduqda etilenin yanma reaksiyasının istilik effektini hesablayın.

Həlli:



$$a) \Delta H_{\text{reak.}} = \sum n \Delta H_{\text{ə.g.məhs}} - \sum n \Delta H_{\text{ə.g.bəsl}} =$$

$$2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - 52,3 - 3 \cdot 0 = -1411 \text{ kc}$$

$$a) \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

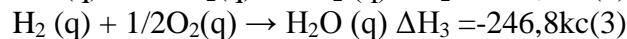
$$Q_v = Q_p - \Delta nRT$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

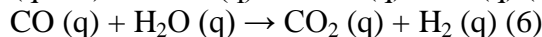
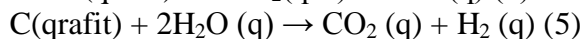
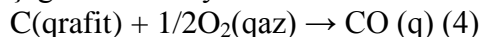
$$\Delta U = -1411 - (-2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -1411 + 5 = -1406 \text{ kc}$$

$$\Delta U = -1406 \text{ kc}$$

Məsələ 3. 0°C və sabit bir atmosfer təzyiqdə reaksiyanın istilik effekti belədir.



Bu şəraitdə aşağıdakı reaksiyaların istilik effektlerini hesablayın.



Həlli: Verilmiş reaksiyaların istilik effektlərinin qiymətini hesablamaq üçün həmin reaksiya tənliklərini (1), (2), (3) reaksiya tənlikləri ilə ifadə etmək lazımdır.

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

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

$$(6) = (1) - (3)$$

Ona görə də

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

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

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

§ 34. İSTİLİK TUTUMU. REAKSİYANIN İSTİLİK EFFEKTİNİN TEMPERATURDAN ASILILIĞI

Sistemin temperaturunu 1° artırmaq üçün sərf olunan istilik miqdarına *istilik tutumu* deyilir. İstilik tutumu 1 q maddəyə aid edildikdə xüsusi, 1 mol maddəyə aid edildikdə isə molyar istilik tutumu adlanır. Əsasən, molyar istilik tutumu nəzərdə tutulur. Həqiqi və orta istilik tutumunu fərqləndirmək lazımdır. Orta istilik tutumu (\bar{C}), sistemi T_1 - temperaturdan T_2 – temperaturadək qızdırdıqda sərf olunan istilik miqdarının temperatur fərqinə olan nisbətinə bərabərdir:

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (11.15)$$

Həqiqi istilik tutumu (c) aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$C = \lim_{T_1 \rightarrow T_2} c = \lim_{\Delta T} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad (11.16)$$

Sistemin sabit həcmdə istilik tutumu c_v , sabit təzyiqdə istilik tutumu c_p ilə işarə edilir (11.16)-ya görə

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT}; \quad C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (11.17)$$

$$\text{Onda } C_p = \frac{d(U + P_v)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT} = C_v + \frac{PdV}{dT}$$

Mendeleyev-Klapeyron tənliyinə görə 1 mol ideal qaz üçün $PdV/dT=R$. Deməli

$$C_p - C_v = R \quad (11.18)$$

Sabit təzyiqdə gedən $A+B=AB$ reaksiyasının istilik effektinin temperaturdan asılılığına baxaq. Bu reaksiyanın istilik effekti $Q_p = \Delta H = H_{AB} - (H_A + H_B)$

Bu ifadənin temperatura görə törəməsini alsaq;

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{d[H_{AB} - (H_A + H_B)]}{dT} = C_{p(AB)} - C_{p(A)} - C_{p(B)} = \Delta C_p$$

ΔC_p reaksiya zamanı istilik tutumunun dəyişməsidir və ümumi halda reaksiya məhsullarının istilik tutumlarının cəmindən başlanğıc maddənin istilik tutumları cəmini çıxmaqla hesablanır. Sonuncu ifadəni

$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$ şəklində yazıb, müəyyən temperatur intervalında inteqrallasaq

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (11.19)$$

alırıq.

Burada, ΔH_{T_1} və ΔH_{T_2} müvafiq olaraq T_1 və T_2 temperaturda reaksiyanın istilik effektidir ($P = \text{const}$). Oxşar qayda ilə göstərmək olar ki, $V = \text{const}$ olduqda

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (11.20)$$

(11.19) və (11.20) tənlikləri Kirxhoff tənlikləri adlanır. Reaksiyanın istilik effektlərinin temperaturdan asılılığını hesablamaq üçün Kirxhoff tənliklərinin müxtəlif modifikasiyalarından istifadə edilir. Məsələn, əgər $T_2 - T_1$ temperatur intervalı çox böyük olmazsa, ΔC_p -nin temperaturdan asılılığı nəzərə alınmaya $^{\circ}\text{C}$ bilər. Onda,

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \text{və} \quad \Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1) \quad (11.21)$$

alınar.

Məsələ 1. $T = 500^{\circ}\text{C}$ temperaturda qaz halında asetonun metan və karbon qazından əmələgəlmə reaksiyasının istilik effektini təyin etməli və həmin reaksiya üçün istilik effektinin temperaturdan asılılıq tənliyini tərtib etməli. Lazım olan ədədlərin qiymətlərini uyğun cədvəllərdən götürməli.



Həlli: Məlumdur ki, istilik effektinin temperaturdan asılılığı Kirxhoff tənliyi ilə ifadə olunur.

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3} - \frac{\Delta c^1}{T}$$

Δa , Δb , Δc və Δc^1 -i təyin etmək üçün istilik tutumunun temperaturdan asılılığını

$$C_p = a + bT + cT^2$$

yaxud $C_p = a + bT + c^1/T^2$ bilmək lazımdır.

ΔH_{0-1} təyin etmək üçün əvvəlcə ΔH_{298-1}^0 bilmək lazımdır. ΔH_{298}^0 isə öz növbəsində ilkin və son maddələrin standart əmələgəlmə istiliyinə əsasən belə bir qayda üzrə hesablanır.

$$\Delta H_{298} = \sum (n_{son} \Delta H_{298}^{2,g})_{m\ddot{a}h} - \sum (n_{ilk} \Delta H_{298}^{2,g})_{ilk}$$

Məsələn həll etmək üçün lazımi kəmiyyətlərin ədədi qiymətlərini cədvəldən götürüb tənlikdə yerinə yazsaq,

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (\Delta H_{298}^{H_2O} + \Delta H_{298}^{CH_3COCH_3}) - (\Delta H_{298}^{CO_2} + 2\Delta H_{298}^{CH_4}) = \\ &= [(-242,00 - 216,796) - (-393,796 - 2 \cdot 74,901)] \cdot 10^6 = 84,752 \cdot 10^6 \text{ c/kmol} \end{aligned}$$

Kirxhof tənliyinə əsasən bilirik ki,

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} - \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2-298^2) - \frac{\Delta c}{3} (T^3-298^3) - \Delta c^1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$T = 0$ qəbul etsək alarıq:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \Delta c^1 / 298$$

Buradan görünür ki, ΔH_{0-1} hesablamaq üçün Δa , Δb , Δc və Δc^1 -i bilmək lazımdır.

$$\Delta a = \sum a_{m\ddot{a}h} - \sum a_{ilk} = [(30,146 + 22,489) - (44,173 + 2 \cdot 17,487)] \cdot 10^3 = 26,512 \cdot 10^3$$

$$\frac{\Delta b}{2} = 1/2 (\sum b_{m\ddot{a}h} - \sum b_{ilk}) = 1/2 [(11,305 + 201,926) - (9,044 + 2 \cdot 60,502)] = 41,591$$

$$\frac{\Delta c}{3} = 1/3 (\sum c_{m\ddot{a}h} - \sum c_{ilk}) = 1/3 (-63,567 - 2 \cdot 1,118) \cdot 10^{-3} = -21,934 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c^1 = -(8,541) \cdot 10^8 = 8,541 \cdot 10^8$$

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= 84752 \cdot 10^3 + 26,512 \cdot 10^3 \cdot 298 - 41,591 \cdot 298^2 + \\ &+ 21,934 \cdot 10^{-3} \cdot 298^3 + \frac{8,541 \cdot 10^8}{298} = 97486,4 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{T=500} = 97486,4 \cdot 10^3 - 26,512 \cdot 10^3 \cdot 500 + 41,591 \cdot 500^2 -$$

$$-21,934 \cdot 10^3 \cdot 500^3 - \frac{8,541 \cdot 10^8}{500} = 92179,4 \cdot 10^3 \text{ c/kmol}$$

Məsələ 2. 298K temperaturda metil spirtinin molyar buxarlanma istiliyi 37,4kc/mol-dur. Maye və qaz halında metil spirtinin molyar istilik tutumunun uyğun olaraq 81,6 və 43,9 c/mol·k olduğunu bilərək 323K temperaturda metil spirtinin molyar buxarlanma istiliyini hesablayın. 298K – 323K temperature intervalında istilik tutumunu sabit qəbul edin.

Həlli:

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

$$\Delta H_{323} = 37400 + \int_{298}^{323} [(43,9 - 81,6)] dT = 37400 - 942,5 = 36458 \text{ c} = 36,46 \text{ kc}$$

§ 35. TERMODİNAMİKANIN II QANUNU

Termodinamikanın I qanunu proseslərin istilik effektini hesablamağa imkan verir, lakin onların öz-özünə getmə imkanını və istiqamətini müəyyən edə bilmir. Bununla belə, məlumdur ki, bir çox proseslər öz-özünə yalnız bir istiqamətdə gedir. Məsələn, isti cisim soyuyaraq ətraf mühitin temperaturunu alır və s.

Proseslərin öz-özünə getməsini və sistemin termodinamik tarazlıq şərtlərini termodinamikanın II qanunu və ondan çıxan nəticələr müəyyən edir.

Bu qanun da termodinamikanın I qanunu kimi təbiətin fundamental qanunlarından olub, bəşəriyyətin təcrübəsinin ümumiləşdirilməsinin nəticəsidir.

Termodinamikanın II qanunu istilik maşınlarının faydalı iş əmsalının tədqiq eilməsi ilə əlaqədar kəşf edilmişdir. Onlardan bəzilərini göstərək:

a) İstilik maşınlarında istilik mənbəyindən alınan istilik miqdarı tamamilə işə çevrilə bilmir, onun bir hissəsi üçüncü cismə -soyuducuya verilir (Karno).

b) İstilik öz-özünə soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz (Klauzius).

c) Müəyyən bir cismin istiliyini təkcə onu soyutmaqla işə çevirmək olmaz (Kelvin).

Bu ifadələrdən birini postulat kimi qəbul etsək, digərləri ondan məntiqi nəticə kimi alınar.

Fərz edək ki, sonuncu ifadə, yəni c) səhvdir. Onda elə bir mühərrik yaratmaq olardı ki, o ətraf mühitin istiliyi hesabına iş görsün. (II növ daimi mühərrik-II növ perpetuum mobile). Lakin belə bir maşın

yaratmaq mümkün olmamışır. Odur ki, termodinamikanın II qanununu belə ifadə etmək olar: II növ perpetuum mobile mümkün deyil.

§ 36. DÖNƏR PROSESLƏR. MAKSİMAL İŞ. ENTROPIYA

Sonsuz kiçik sürətlə gedən və istənilən zaman anında sistemin termodinamik tarazlıq halına sonsuz yaxın olması ilə xarakterizə olunan proses dönər proses adlanır. Dönər proseslər bəzən tarazlıq prosesləri və ya kvazistatik proseslər də adlandırılır. Dönər proseslər terminini, dönən reaksiya terminindən fərqləndirmək lazımdır. Dönər şəraitdə qazı sıxdıqda sistem üzərində görülən iş qiymətə maksimal işə bərabər, işarəcə əks olar. Beləliklə, dönər prosesin işi maksimaldır və yoldan asılı deyil.

Termodinamikada sübut olunur ki, Karno tsikli üzrə işləyən istilik maşınının faydalı iş əmsalı (η) işçi cismin təbiətindən asılı olmayıb, yalnız qızdırıcı (T_1) və soyuducunun (T_2) temperaturları ilə müəyyən olunur (Karno-Klauzius teoremi).

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (11.22)$$

Burada, Q_1 -işçi cismə T_1 -temperaturlu qızdırıcıdan verilən istilik miqdarı, Q_2 - işçi cisim tərəfindən T_2 temperaturlu soyuducuya verilən istilik miqdarıdır. (11.22) ifadəsində Q_1 -in müsbət, Q_2 -nin mənfi qiymətə malik olduğunu nəzərə almaqla bu şəkildə yazmaq olar.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ və ya } \sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (11.23)$$

Sonsuz kiçik Karno tsikli üçün

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \text{ və ya } \sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Tarazlıq şəraitində baş verən istənilən tsiklik proses, sonsuz sayda sonsuz kiçik Karno tsikllərinin cəmi ilə əvəz oluna bilər. Bu cəmi qapalı kontur üzrə inteqrallasaq, göstərə bilərik:

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{tar.} = 0 \quad (11.24)$$

Əgər qapalı kontur üzrə inteqral sıfıra bərabərdirsə, onda elə bir hal funksiyası var ki, onun tam differensialı inteqralaltı ifadəyə bərabərdir. Bu funksiyayı S -lə işarə edir və entropiya adlandırırlar. Onda

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{tar.}$$

Entropiya hal funksiyası olduğu üçün, tarazlıq proseslərində onun dəyişməsi sistemin yalnız başlanğıc və son halları ilə müəyyən olunur.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tar.} \quad (11.25)$$

Fərz edək ki, sistem bir haldan başqa hala keçir və a) tarazlıq, b) qeyri-tarazlıq prosesi ilə gedir.

Termodinamikanın I qanununa görə:

$$Q_{tar.} = \Delta U + A_{tar.}$$

$$Q_{q.tar.} = \Delta U + A_{q.tar.}$$

Daxili enerji hal funksiyası olduğu üçün, hər iki prosesdə ΔU eynidir. Tarazlıq prosesinin işi maksimal olduğu üçün, $A_{tar.} > A_{q.tar.}$ onda

$$\delta Q_{tar.} > Q_{q.tar.}$$

Deməli:

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{q.tar.} < \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tar.} = dS \text{ və ya}$$

$$\delta Q_{tar.} = TdS, \delta Q_{q.tar.} < TdS$$

Ümumi halda:

$$\delta Q_{tar.} \leq TdS, \text{ yaxud } Q \leq TdS \quad (11.26)$$

(11.24) və (11.26) ifadələri termodinamikanın II qanununun riyazi ifadələridir. İstilik miqdarının bu ifadəsini I qanunda yerinə qoysaq termodinamikanın I və II qanunlarının birləşmiş riyazi ifadəsini alarıq.

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (11.27)$$

Burada, bərabərlik, tarazlıq proseslərinə “böyük” işarəsi ilə, qeyri-tarazlıq proseslərinə, yəni sonlu sürətlə öz-özünə gedən proseslərə aiddir. δA yalnız həcmi genişlənmə işindən ibarət olarsa,

$$TdS \geq dU + pdV \quad (11.28)$$

(11.26) və (11.28) ifadələrindən görünür ki, izolə edilmiş sistem üçün ($\delta Q=0$, $u, v = \text{const}$).

$$(\Delta S)_{u,v=0} \quad (11.29)$$

yəni, izolə sistemdə öz-özünə gedən proses zamanı entropiya artır. Entropiya maksimal sabit qiymət aldıqda sistem tarazlıq halına keçir.

Beləliklə, entropiya izolə edilmiş sistemlərdə prosesin öz-özünə getməsinin və tarazlıq yaranmasının kriteriyasıdır.

§ 37. PLANK POSTULATLARI. TERMODİNAMİKANIN III QANUNU

İzolə edilmiş sistemdə öz-özünə gedən prosesdə entropiya artır. Deməli, sistemin entropiyası onun halının termodinamik ehtimalının funksiyasıdır. Bolsmanın formula etdiyi bu ifadə müasir fizikanın çox mühüm prinsipidir:

$$S = f(\omega)$$

Burada, ω - sistemin termodinamik ehtimalıdır. Termodinamikanın II qanunu sistemin müxtəlif hallarının ehtimalını müəyyən edir və göstərir ki, öz-özünə gedən proseslər sistemi az ehtimallı haldan ehtimalı daha çox olan hala keçirən proseslərdir. Sistemin eyni bir makroskopik halı ($u=\text{const}$), hissəciklərin və enerjinin müxtəlif mikroskopik hallarının məcmusu kimi təzahür edə bilər.

Belə makrohalla çox olduqca, müvafiq makrohal daha ehtimallı olur. Sistemi bir makrohala gətirən mikrohalla sayı, həmin makrohalın termodinamik ehtimalı adlanır. Termodinamik ehtimal çox böyük tam qiymətlər ala bilər və onun ən kiçik qiyməti vahidə bərabərdir.

Fərz edək ki, baxılan sistem entropiyaları S_1 və S_2 , termodinamik ehtimalları ω_1 və ω_2 olan iki hissədən ibarətdir. Aydındır ki, bu hissələr üçün

$$S_1 = f(\omega_1) \text{ və } S_2 = f(\omega_2)$$

Entropiya additiv kəmiyyətdir, yəni sistemin entropiyası onun hissəciklərinin entropiyalarının cəminə bərabərdir.

$$S = S_1 + S_2 \quad (a)$$

Digər tərəfdən, ehtimal nəzəriyyəsinə görə, iki asılı olmayan hadisənin eyni zamanda baş verməsi ehtimalı, onların ehtimallarının hasilinə bərabərdir.

$$\omega = \omega_1 \cdot \omega_2 \quad (b)$$

(a) və (b) şərtlərini ödəyən yeganə funksiya loqarifmik funksiya. Yəni

$$S = k \cdot \ln \omega \quad (11.30)$$

k - mütənasiblik əmsalıdır və Boltsman sabiti adlanır. Beləliklə, Boltsmanın aldığı (11.30) ifadəsi göstərir ki, entropiya sistemin halının termodinamik ehtimalının ölçüsüdür.

Təcrübə göstərir ki, izolə edilmiş sistemdə öz-özünə gedən proseslər zamanı nizamsızlıq artır, yəni sistem hissəciklərin xaotik paylanmasına meyl edir. Məsələn, arakəsmə ilə iki hissəyə bölünmüş qabın hər hissəsində eyni təzyiqdə iki müxtəlif qaz olarsa, arakəsmə götürüldükdə qazlar öz-özünə bir-biri ilə tam qarışar, hissəciklər qabda nizamsız paylanar. Əks proses isə öz-özünə getməz.

Bu nöqtəyi-nəzərdən entropiyaya, həm də sistemin nizamsızlıq ölçüsü kimi baxıla bilər.

Termodinamikanın II qanunu əsasında entropiyanın yalnız dəyişməsinə hesablaşmaq olur. Entropiyanın mütləq qiymətini hesablaşmaq üçün Plank postulatından istifadə edilir. Bu postulat bəzən termodinamikanın III qanunu **adlanır və belə ifadə olunur.**

Fərdi kristallik maddənin entropiyası mütləq sıfır temperaturunda sıfıra bərabərdir.

$$S_0 = 0$$

Eyni növ lokallaşmış hissəciklər istilik hərəkətində olan hissəciklərdən fərqli olaraq, seçilməz deyillər-bir-birindən seçilir. Ona görə də ideal qəfəs (makroskopik hal) hissəiklərin yalnız bir düzülüş qaydasına (mikroskopik hal) uyğun gəlir, yəni $\omega = 1$. Deməli bu halda

$$S_0 = k \ln \omega = k \ln 1 = 0$$

Kimyəvi proseslərin öz-özünə getməsinin və tarazlığın kriteriyası kimi entropiyadan istifadə etmək əlverişli deyil. Günki bunun üçün proses izolə edilmiş sistemdə ($U, V = \text{const}$), yəni praktiki cəhətdən əlverişli olmayan adiabatik şəraitdə aparılmalıdır.

Müxtəlif şəraitlərdə gedən prosesləri araşdırmaqla, daha əlverişli kriteriyalar axtaraq. Prosesin ümumi işini, həcmi genişlənmə işi ilə sistemin gördüyü faydalı işin cəmi kimi göstərmək olar:

$$\delta A = \delta A_f + p dV$$

Onda (11.28) ifadəsinə görə

$$\delta A_f \leq -du + T dS - p dV \quad (11.31)$$

Bu ifadəni müxtəlif şəraitlərə tətbiq edək.

a) $V, T = \text{const}$ olarsa:

$$\delta A_f \leq -du + T dS = -d(u - TS)$$

$u - TS = F$ qəbul edək, u və S – hal funksiyası, T – hal parametri olduğundan, onların kombinasiyasından alınan F də hal funksiyası olmalıdır. Bu funksiya Helmhols **sərbəst** enerjisi və ya **izoxor-izotermik potensial** adlanır. Onda

$$\delta A_f \leq (dF)_{V,T} \quad (11.32)$$

b) $P, T = \text{const}$ olarsa (11.31)-dən alırıq:

$$\delta A_f = -d(U - TS + PV)$$

Burada mötərizə daxilindəki kəmiyyət hal funksiyalarıdır, çünki hal funksiyalarının (U, S) və hal parametrlərinin (P, T, V) kombinasiyasından ibarətdir. Bu funksiyanı G ilə işarə edir və Gibbs **sərbəst** enerjisi, yaxud **izobar-izotermik potensial** adlandırırlar.

$$H = U + PV \text{ və } F = U - TS$$

Olduğunu nəzərə alsaq, yazı bilərik:

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \quad (11.33)$$

$$\text{Beləliklə, } \delta A_f \leq -(dG)_{P,T} \quad (11.34)$$

Asanlıqla göstərə bilərik ki,

$$\text{c) } V, S = \text{const} \text{ olduqda } \delta A_f \leq -(dU)_{V,S} \quad (11.35)$$

$$\text{d) } P, S = \text{const} \text{ olduqda } \delta A_f \leq -(dH)_{P,S} \quad (11.36)$$

Yuxarıda bərabərlik işarələri tarazlıq halına, kiçik işarələri isə öz-özünə gedən proseslərə aiddir.

Göründüyü kimi müxtəlif şəraitlərin hər birində tarazlıq prosesində sistemin gördüyü faydalı iş maksimal olub, ədədi qiymətə bu və ya digər hal funksiyaları (G, F, U, H) enerji vahidləri ilə ölçülür. Mexanikada analogi olaraq bu energetik kəmiyyətlər **termodinamik potensiallar** adlandırılmışdır.

Qapalı sistemdə, öz-özünə gedən istənilən prosesdə sistem iş gördüyündən $\delta A_f > 0$ olur. Deməli, öz-özünə gedən proses üçün:

$$(dG)_{P,T} < 0; (dF)_{V,T} < 0; (dU)_{V,S} < 0; (dH)_{P,S} < 0 \quad (11.37)$$

Beləliklə, sistemdə, öz-özünə gedən istənilən proses zamanı müvafiq termodinamik potensial azalır və mümkün olan ən kiçik qiymət aldığıda, sistemdə termodinamik tarazlıq yaranır. Riyazi olaraq onu belə göstərmək olar.

$$(dG)_{P,T} = 0; (dF)_{V,T} = 0; (dU)_{V,S} = 0; (dH)_{P,S} = 0 \quad (11.38)$$

§ 38. GIBBS-HELMHOLS TƏNLİKLƏRİ. KİMYƏVİ PROSESLƏRİN GETMƏ İSTİQAMƏTİ

Yuxarıda göstərdik ki, $G = H - TS$ və $F = U - TS$

Kimyəvi prosesin termodinamik araşdırılması üçün bu funksiyaların proses zamanı dəyişməsinə (ΔG , ΔF) hesablamaq lazımdır.

Əgər proses P, T = const şəraitində baş verərsə,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.39)$$

(11.39) ifadəsini belə də yazı bilərik:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (11.40)$$

Analogi olaraq Helmhols sərbəst enerjisinin dəyişməsi üçün

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \text{ və } \Delta F = \Delta U + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right) \quad (11.41)$$

(11.39) - (11.41) ifadələri **Gibbs-Helmhols tənlikləri** adlanır və termodinamik hesablamalarda geniş istifadə olunurlar.

P, T=const şəraitində reaksiya yalnız Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə ($\Delta G < 0$) öz-özünə gedə bildiyindən aşağıdakı nəticələr alınır.

1. $\Delta H < 0$ və $\Delta S > 0$ şəraitini ödəyən bütün reaksiyaların öz-özünə getməsi mümkündür. Yəni nizamsızlığın artması ilə müşayiət olunan ekzotermik proseslər öz-özünə gedə bilər (11.29)-da ΔH – prosesin entalpiya faktoru, $T\Delta S$ həddi isə entropiya faktoru adlanır. Göründüyü kimi, bu halda hər iki faktorun mütləq qiymətlərindən asılı olmadan $\Delta H < 0$ olur.

2. $\Delta H < 0$ və $\Delta S < 0$ olduqda $|\Delta H| > |T\Delta S|$ şərti ödənərsə reaksiya öz-özünə gedə bilər, əks halda isə yox. Bu halda reaksiyanın getməsinə entalpiya faktoru müsbət, entropiya faktoru isə mənfi təsir göstərir. Aydın ki, $T\Delta S \rightarrow 0$ olarsa reaksiyanın istiqaməti yalnız entalpiya faktoru ilə müəyyən olunur.

$\Delta G \approx \Delta H < 0$ $T\Delta S \rightarrow 0$ olması üçün $T \rightarrow 0$ və ya $\Delta S \rightarrow 0$ şərtlərindən biri ödənilməlidir. Kondensə olunmuş sistemlərdə qarşılıqlı təsir güclü olduğu üçün reaksiya zamanı entropiya cüzi dəyişir ($\Delta S \rightarrow 0$). Deməli aşağı temperaturda kondensə olunmuş sistemlərdə yalnız ekzotermik reaksiyalar öz-özünə gedə bilər.

3. $\Delta H < 0$ və $\Delta S > 0$ belə sistemlərdə reaksiyanın öz-özünə gedə bilməsi üçün $\Delta H < |T\Delta S|$ şərti ödənilməlidir. Bu halda reaksiyanın getməsinə entalpiya faktoru mənfi, entropiya faktoru isə müsbət təsir edir. Göründüyü kimi endotermik proseslər yalnız o halda öz-özünə gedə bilər ki, sistemdə ya entropiya (nizamsızlıq) kəskin artsın ($\Delta S \gg 0$), ya da temperatur çox yüksək olsun. Yüksək temperaturda bütün kimyəvi birləşmələr parçalanır və bu reaksiyalar endotermik ($\Delta H > 0$) olub, qaz halında maddələr əmələ gətirir.

4. $\Delta H > 0$ və $\Delta S < 0$ olduqda reaksiya prinsipə mümkün deyil, çünki $\Delta G > 0$ olur.

Reaksiya zamanı Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsinə hesablamaq üçün kimyəvi birləşmələrin əmələgəlmə Gibbs enerjisinin qiymətindən istifadə edirlər. 1 mol kimyəvi birləşmənin müvafiq bəsit maddələrdən əmələ gəlməsi zamanı G – funksiyasının azalması birləşmənin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi adlanır və ΔG_f – kimi işarə edilir. Bu kəmiyyət standart şəraitə aid edildikdə (298K və 1 atm) standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi adlanır: $\Delta G_{f,298}$

Hess qanununa əsasən reaksiyanın istilik effektinin hesablanması müvafiq üsulu analoji olaraq, reaksiya zamanı Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G = \sum (\Delta G_f)_{m\ddot{a}h.} - \sum (\Delta G_f)_{ba\ddot{s}} \quad (11.42)$$

düsturu ilə hesablanabilir.

§ 39. KLAPEYRON-KLAUZIUS TƏNLİKLƏRİ

Təmiz fərdi maddənin bir faza halından digərinə keçidi faza çevrilməsi və ya aqreqat çevrilmə adlanır.

Fərz edək ki, təmiz fərdi maddə sabit təzyiq və temperaturda ikifazlı $\alpha \leftrightarrow \beta$ tarazlığındadır. (Məsələn, maye \leftrightarrow buxar), (bərk \leftrightarrow maye). Tarazlıq halında

$$\Delta G = G_\beta - G_\alpha = 0 \text{ və ya } G_\alpha = G_\beta \quad (11.43)$$

Yəni təmiz fərdi maddənin vahid miqdarının (məsələn, bir molunun) tarazlıqda olan iki fazada Gibbs sərbəst enerjisi bir-birinə bərabərdir. Əgər təzyiqlik və temperaturu sonsuz kiçik dəyişsək hər iki fazanın Gibbs sərbəst enerjisi dəyişər. (dG_α , dG_β) yeni tarazlıq halında

$$G_\alpha + dG_\alpha = G_\beta + dG_\beta \text{ olar.}$$

(11.43)-ü nəzərə alsaq

$$dG_\alpha = dG_\beta \quad (11.44)$$

Tarazlıqda olan fazaların başqa ifadəsini də yazmaq olar.

$$-S_\alpha dT + V_\alpha dP = -S_\beta dT + V_\beta dP \text{ və ya}$$

$$(S_\beta - S_\alpha)dT = (V_\beta - V_\alpha)dP \text{ şəklində yazıla bilər. Buradan}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (11.45)$$

Bu ifadədə ΔS və ΔV – müvafiq olaraq faza çevrilməsi zamanı molyar entropiyanın və həcmi dəyişməsidir. Faza çevrilməsi zamanı $\Delta G=0$ olduğundan yazıla bilər

$$\Delta H = T\Delta S \text{ və ya } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (11.46)$$

Deməli, fərdi maddənin faza çevrilməsinin entropiyası çevrilmə entalpiyasının (istiliyinin) çevrilmə temperaturuna olan nisbətində bərabərdir.

(11.46) bərabərliyini (11.45)-də nəzərə alsaq

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \text{ və ya } \Delta H = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) \quad (11.47)$$

(11.47) tənliyi **Klapeyron tənliyi** adlanır və fərdi maddələrin bütün aqreqlər çevrilmələrinə (ərimə, buxarlanma, sublimasiya və s.) aid edilə bilər.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ərimə}} &= T \frac{dP}{dT} (V_{\text{maye}} - V_{\text{kr.}}) \\ \Delta H_{\text{sub.}} &= T \frac{dP}{dT} (V_{\text{bux.}} - V_{\text{kr.}}) \\ \Delta H_{\text{bux.}} &= T \frac{dP}{dT} (V_{\text{bux.}} - V_{\text{m}}) \end{aligned} \quad (11.48)$$

Tarazlıqda olan fazaların molyar həcmi bir-birindən fərqli olduğundan, baxılan faza çevrilmələri üçün $\Delta G=0$ şərti ilə yanaşı, həm də $\Delta V=0$ və ΔS (ΔH) = 0 şərtləri ödənilir. Belə faza çevrilmələri I növ faza çevrilmələri adlanır.

Ərimə, buxarlanma, sublimasiya istilikləri, həmçinin kristallik maddənin aşağı temperaturu modifikasiyasından yüksək temperaturu modifikasiyaya keçid həmişə ekzotermik prosesdir. Deməli, əgər $\Delta V = 0$ olarsa, onda $\frac{dP}{dT} = 0$ olar, yəni həcm artması ilə gedən faza çevrilmələrinin temperaturu təzyiğin artması ilə artır. Maddənin qaynama və sublimasiya temperaturları təzyiğin qiymətinə olduqca həssasdır və onun artması ilə kəskin artır. Ərimə zamanı isə həcm dəyişməsi kəskin olmur. Odur ki, ərimə temperaturu təzyiqdən zəif asılıdır. Əksər maddələr üçün $V_m > V_{kr.}$ olduğundan, təzyiğin artması ilə onların ərimə temperaturu yüksəlir. Bəzi maddələr üçün isə (məsələn, su bismut) $V_m < V_{kr.}$ -dir. Ona görə də təzyiğin artması ilə onların ərimə temperaturu aşağı düşür.

Klauzius göstərmişdir ki, buxarlanma və sublimasiya prosesləri üçün Klapeyron tənliklərini sadələşdirib inteqrallamaq olar. Maye ↔ buxar tarazlığına baxaq. $V_{bux.} \gg V_{maye}$ olduğu üçün (11.48)-də maye fazanın molyar həcmi nəzərə alınmaya bilər. Digər tərəfdən nisbətən kiçik təzyiqlərdə buxar fazaya ideal qaz kimi baxmaq olar.

$$PV = RT: V_{bux} = \frac{RT}{P} \text{ Onda}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{bux}}{TV_{bux}} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \cdot P \text{ olar. Buradan}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \cdot dT; \ln P = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \cdot dT \quad (11.49)$$

Buxarlanma istiliyini $T_1 - T_2$ temperatur inteqralında sabit hesab etməklə (11.49)-u inteqrallasaq

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{bux}}{RT} + C \quad (11.50)$$

$$\text{və ya } \lg P = - \frac{\Delta H_{bux}}{2.303RT} + C^1 \quad (11.51)$$

tənlikləri alınar. Burada C və C^1 inteqrallama sabitləridir. (11.49)- (11.51) ifadələri **Klauzius- Klapeyron tənlikləri** adlandırılır.

Bu tənliklərdən görünür ki, çox böyük olmayan temperatur intervallarında ($\Delta T \leq 100^\circ\text{C}$) fərdi maddənin doymuş buxar təzyiqinin loqarifmi ilə temperaturun tərs qiyməti arasında xətti asılılıq vardır. Klauzius-Klapeyron tənlikləri böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Onlar müəyyən temperatur intervallarında doymuş buxar təzyiqini ölçməklə maddənin buxarlanma və sublimasiya istiliyini hesablamağa imkan verir.

Real qazlar üçün Lyuis yeni termodinamik kəmiyyətdən – uçuculuq anlayışından istifadə etməyi təklif etmişdir. Uçuculuq f hərfi ilə işarə

edilir və ideal qaz üçün olan tənliklərdə təzyiqli əvəz edir. Onda real qaz üçün

$$\begin{aligned} S &= S^0 - RT \ln f \\ G &= G^0 + RT \ln f \end{aligned} \quad (11.52)$$

Uçuculuğun təzyiqlə olan nisbəti uçuculuq əmsalı (φ) adlanır.

$$\eta = \frac{f}{fP} \quad (11.53)$$

Məsələ 1.

Standart şəraitdə ($P=1 \text{ atm}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$).



reaksiyası üçün xarakteristik funksiyaların dəyişməsini ΔH , ΔU , ΔF , ΔG , ΔS təyin etməli. Lazımı qiymətləri termodinamik qiymətlər cədvəlindən götürürük.

Həlli:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \sum (\Delta H_{298}^{\circ, g.})_{m\ddot{a}h.} - \sum (\Delta H_{298}^{\circ, g.})_{ba\ddot{s}.} = [(-487,367) - \\ &- (-2 \cdot 286,043 + 226,910)] \cdot 10^6 = 142,191 \cdot 10^6 \text{ c/mol} \\ \Delta H_{298} &= \Delta H_{298} - P\Delta V = \Delta H_{298} - \Delta nRT \end{aligned}$$

Hesabatda ΔH ancaq qaz maddələr üçün nəzərə alınır, onda

$$\Delta n = n\text{H}_2 - n\text{C}_2\text{H}_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\text{Uyğun olaraq } \Delta U_{298} = \Delta H_{298}$$

Hess qanununa görə

$$\Delta G = \sum (\Delta H_{298}^{\circ, g.})_{m\ddot{a}h.} - \sum (\Delta H_{298}^{\circ, g.})_{ba\ddot{s}.} = -127,369 \cdot 10^6 \text{ c/mol}$$

$$\Delta F_{298} = \Delta G_{298} - P\Delta V$$

$$P\Delta V = 0$$

$$\Delta F_{298} = \Delta G_{298}$$

$$\Delta S_{298} = \sum (S_{298})_{m\ddot{a}h.} - \sum (S_{298})_{ba\ddot{s}.} = -50,023 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \cdot \text{dər.}$$

Məsələ 2. İdeal Karno maşını 300K-dən 400K temperatur intervalında işləyir və 200c istiliyi işə çevirir. Bu zaman soyuducuya verilən istilik miqdarını hesablayın.

Həlli: İdeal Karno maşını üçün:

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

$$T_1 = 400\text{K}$$

$$T_2 = 300\text{K}$$

$$Q_1 - Q_2 = 200\text{c}$$

$$200/Q_1 = 1/4$$

$$Q_1 = 800\text{c}$$

$$Q_2 = 600\text{c}$$

Məsələ 3. İdeal Karno maşını 400K və 200K temperatur arasında işləyir. Qızdırıcıdan 800c istilik alır. İşə çevrilən istiliyin miqdarını hesablayın.

Həlli:

$$T_1 = 400K$$

$$T_2 = 300K$$

$$Q_1 = 800c$$

$$Q_1 - Q_2 = ?$$

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

Məsələ 4. Temperaturu $T_{\text{arq.}}=293^\circ\text{C}$, $P_{\text{Ar}}^0=1,0133 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$ olan bir kilomol arqonun temperaturu $T_{\text{N}_2}=323^\circ\text{C}$ və təzyiqi $P_{\text{N}_2}^0 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$ olan iki kilomol azotla qarışması zamanı entropiya dəyişməsinə təyin etməli. Qarışığın təzyiqi $P_q=1,0133 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$ – dir. İstilik tutumları sabit olub $C_V^{\text{N}_2}=20,935 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \cdot \text{dər.}$, $C_V^{\text{Ar}}=12,561 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \cdot \text{dər.}$ –dur. Komponentləri ideal qaz kimi qəbul etməli.

$$\text{Məlumdur ki, } \Delta S = \Delta S_{\text{Ar.}} + \Delta S_{\text{N}_2}$$

Qarışdırdıqdan sonra qazların parsial təzyiqini $P_{\text{arq.}}$ və P_{N_2} –lə işarə edək. Qarışığın temperaturunu təyin etmək üçün belə bir tənlikdən istifadə etmək lazımdır.

$$C_V^{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} (T_q - T_{\text{Ar}}) = C_V^{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} (T_{\text{N}_2} - T_q) = 12,561 \cdot 10^3 (T_q - 293) = \\ = 20,935 \cdot 10^3 \cdot 2(323 - T_1) \text{ buradan } T_1 = 316,07$$

$$\Delta S_{\text{Ar}} = C_p^{\text{Ar}} \ln \frac{T_1}{T_{\text{Ar}}} + R \ln \frac{P_{\text{Ar}}^0}{P_{\text{Ar}}}$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = 2 \left(C_p^{\text{N}_2} \ln \frac{T_q}{T_{\text{N}_2}} + R \ln \frac{P_{\text{N}_2}^0}{P_{\text{N}_2}} \right)$$

Dalton qanununa görə hər bir qazın parsial təzyiqi belə olar:

$$P_{\text{Ar}} = P_{\text{Ar}}^0 \cdot N_{\text{Ar}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,333 = 0,3374 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$$

$$P_{\text{N}_2} = P \cdot N_{\text{Ar}} = (1,0133 - 0,3374) \cdot 10^5 = 0,6579 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$$

$$\Delta S_{\text{Ar}} = 20,876 \cdot 10^3 \cdot 2,31 \lg 316,07/293 + 8,135 \cdot 10^3 \cdot 2,31 \lg 3 = \\ = 10,761 \cdot 10^3 \text{ c/dər}$$

$$\Delta S_{N_2} = 29,250 \cdot 10^3 \cdot 2,31 \lg 316,07/323 + 8,135 \cdot 10^3 \cdot 2,31 \lg 3/2 = 5,598 \cdot 10^3 \text{ c/dər}$$

$$\Delta S = (10,761 + 5,598) \cdot 10^3 = 16,359 \cdot 10^3 \text{ c/dər}$$

Məsələ 5. 2 mol su 298K temperaturda və $3,16 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ təzyiqdə buxarlandıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. Bu şəraitdə suyun buxarlanma istiliyi 44 kJ/mol olur.

Həlli:

Proses sabit temperaturda baş verdiyindən

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{2 \cdot 44}{298} = 2,95 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

Məsələ 6. 2 mol azot $P_1 = 101,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ təzyiqdən $P_2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ təzyiqə izotermik genişləndikdə entropiya dəyişikliyi hesablayın. Azotu ideal qaz hesab edin.

Həlli:

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

Məsələ 7. $0,0112 \text{ m}^3$ azot 0°C -dən 50°C -ə qızdırıldıqda və eyni zamanda təzyiq $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -dan $1,013 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ -a azaldıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. İstilik tutumu $29,29 \text{ c/mol} \cdot \text{K}$ -dir.

Həlli:

Qazlar üçün :

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

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

XII FƏSİL

MƏHLULLAR

§ 40. DISPERS SİSTEMLƏR. MƏHLULLARIN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI VƏ QATILILARININ İFADƏOLUNMA ÜSULLARI

İki və daha çox maddənin bir-biri ilə əmələ gətirdiyi qarışıq ümumi halda dispers sistem adlanır. Hissəciklərin ölçülərindən asılı olaraq dispers sistemlər aşağıdakı əsas növlərə bölünür:

a) Heterogen sistemlər. Bunlarda hissəciklərin ölçüləri $r \geq 10^{-3}$ sm-dək olur və hər bir hissəcik müvafiq tərkibli fiziki xassələrini saxlayır.

b) Kolloid sistemlər ($10^{-3} \text{ sm} \geq r \geq 10^{-7} \text{ sm}$). Bu sistemlər ilk baxışda bircinsli görünsə də, əslində makroheterogendir. Sistemin kolloid halı qeyri-tarazlıq halıdır və prinsip etibarilə, tarazlıqda heterogen hala keçməlidir.

c) Homogen sistemlər (məhlullar). Bunlarda hissəciklərin ölçüləri atom, ion və molekulların ölçüləri ($r \geq 10^{-8} \text{ sm}$) tərtibində olur. Məhlullar termodinamik davamlı, birləşməli və tərkibi müəyyən intervalda dəyişə bilən sistemlərdir.

İki və daha çox maddənin əmələ gətirdiyi dəyişən tərkibli faza məhlul adlanır. Maddələrin bir-birində həll olaraq məhlul əmələ gətirməsinə, sadəcə fiziki proses kimi baxmaq olmaz. Məlumdur ki, əksər hallarda məhlulun əmələ gəlməsi istilik effekti və həcm dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Bu məhlulun hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsinin mövcud olmasını göstərir. Həmin qüvvələrin təsiri nəticəsində məhlulun komponentləri dissosiasiya və assosiasiya edə bilər, onlar arasında müxtəlif tərkiblərə və davamlılığa malik kimyəvi birləşmələr əmələ gələ bilər.

Məhlul əmələgəlməsində həm kimyəvi qarşılıqlı təsirin, həm də fiziki proseslərin rol oynaması, məhlulların ilk nəzəriyyələrində öz əksini tapmışdır. Məhlulların fiziki nəzəriyyəsinə görə (bu nəzəriyyənin tərəfdarları Vant-Hoff, Arrenius, Nernst və b. idi) məhlullar molekulların bircinsli qarışıqlarıdır və onlarda həllolan maddənin halı qaz halına oxşardır. Bu nəzəriyyəyə görə, həlledici məhlulda yalnız təsirsiz mühit rolu oynayır. Məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsinə görə isə (Mendeleyev, Kablukov və b.) məhlullar davamsız kimyəvi birləşmələrdən (solvatlar) ibarətdir və sonuncular temperatur və qatılıqdan asılı olaraq dissosiasiya edir, öz tərkibini dəyişir.

Müasir təsəvvürlərə görə məhlulların əmələgəlməsi mürəkkəb fiziki-kimyəvi prosesdir. Onların xassələri isə həm təmiz kimyəvi birləşmələrdən, həm də adi qarışıqlardan keyfiyyətcə fərqlənir.

Aqreqat halına görə məhlul bərk, maye və qaz halda ola bilər.

Məhlulun komponentlərini həlledici və həllolan maddələrə bölmək şərtidir. Adətən, miqdarca daha çox olan komponenti həlledici adlandırılır. Əgər məhlulun komponentləri təmiz halda müxtəlif aqreqat hallarda olarsa, həlledici yalnız o komponent hesab edilə bilər ki, onun aqreqat halı məhlulun aqreqat halı ilə eyni olsun.

Məhlulların əsas hal parametrləri, təzyiq və temperaturla yanaşı, qatılıqdır, yəni məhlulda komponentlərin nisbi miqdarlarıdır. Qatılığı müxtəlif üsullarla ifadə etmək olar. Ən geniş istifadə olunanları qeyd edək.

1. Kütlə payı (W_i)-i komponentin kütləsinin məhlulun kütləsinə olan nisbətidir: $W_i = \omega_i / \sum \omega_i$ kütlə payının qiymətini 100-ə vurduqda qatılığın kütlə faizi ilə ifadəsi alınır.

2. Mol hissə (X_i) – 1 mol məhlulda i - komponentinin mollarının sayıdır: $X_i = n_i / \sum n_i$

Qatılığın bu ifadəsi termodinamikada daha çox istifadə olunur. Aydın ki, məhlulun komponentlərinin mol hissəciklərinin cəmi vahidə bərabərdir $\sum x_i = 1$. Bəzən mol hissənin 100 mislinin qiymətindən (mol faizi) istifadə edilir.

3. Həcmi hissə (φ_i)-komponentin parsial həcmnin verilmiş (\bar{V}_i) məhlulun ümumi V olan həcminə nisbətidir: $\varphi_i = \bar{V}_i / V$. Parsial həcm dedikdə məhlulun həcmnin verilmiş komponentin payına düşən hissəsi nəzərdə tutulur.

4. Həcmi-molyar qatılıq (C_i)-məhlulun vahid həcmində həll olmuş maddə mollarının sayıdır.

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

Əgər həcm vahidi olaraq litr götürülsə C_M - molyarlıq adlanır.

$$C_M = \frac{m}{V \cdot M} \cdot 1000$$

Burada, m -həll olan maddənin kütləsi, V -məhlulun həcmidir.

5. Normallıq (C_N) – məhlulun bir litrində həllolan maddə qram-ekvivalentlərinin sayına deyilir.

$$C_N = \frac{m}{V \cdot E} \cdot 1000$$

Burada, V -məhlulun həcmi, E -ekvivalent çəkisidir.

6. Titr-məhlulun 1 ml həcmində həllolan maddənin qramlarla miqdarına deyilir.

$$C_T = \frac{E \cdot N}{1000}$$

E -ekvivalent çəkisi, N -normallıqdır.

7. Molyallıq(C_M) həlledicinin 1000 qramında olan həllolan maddə mollarının sayıdır:

$$C_M = \frac{m}{m_1 \cdot M} \cdot 1000$$

m - həllolan maddənin kütləsi, m_1 -həlledicinin kütləsi, M -həllolan maddənin molekulyar kütləsidir.

8. Mol nisbəti (r_i)-həllolan maddə mollarının sayının həlledici mollarının sayına nisbətidir.

$$R_i = n/n_1$$

§ 41. QAZLARIN MAYELƏRDƏ HƏLL OLMASI. HENRİ QANUNU

Qazlar mayelərdə məhdud maddə qədər həll olur. Sabit temperaturda qazın mayedə həllolması, onun maye üzərindəki təzyiqi ilə düz mütənasibdir (Henri qanunu, 1803).

$$C = k \cdot P \quad (12.1)$$

Burada: C -qazın maye məhlulda qatılığı,
 P -qazın məhlul üzərində təzyiqi,
 k -mütənasiblik əmsalındır (Henri əmsalı).

Henri əmsalının qiyməti qazın və həlledicinin təbiətindən, temperaturdan asılıdır, lakin təzyiqdən asılı deyil. Henri qanunu durulaşdırılmış məhlullar üçün kiçik təzyiqlərdə ödənilir. Əgər qaz molekulları maye ilə qarşılıqlı təsirdə olub məhlulda çevrilmələrə məruz qalarsa, Henri qanunu ödənilir.

Yüksək təzyiq və qatılıqda qazın mayedə həllolması aşağıdakı formulla ifadə olunur:

$$c = kf \quad (12.2)$$

Burada: f - uçuculuqdur.

Henri qanunu kodnensə olunmuş uçucu maddələrin duru məhlulları üçün də ödənilir. Bu halda (10.1) ifadəsində təzyiq (P) həllolan maddənin üzərində doymuş buxar təzyiqidir.

Henri qanunundan iki mühüm nəticə çıxır:

1. Qazın təzyiqi onun maye üzərində qatılığına (c^1) mütənasib olduğundan (12.1)-dən $c = k^1 c^1$ və ya $k^1 = c/c^1$, yəni mayedə həll olmuş qazın qatılığının onun maye üzərindəki qatılığına nisbəti sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir.

2. Həll olmuş qazın həcmi xarici təzyiqdən asılı deyil, çünki təzyiq neçə dəfə artırılarsa, qazın məhlul üzərindəki və məhluldakı qatılığı da həmin ədəd dəfə artır.

Mayedə qaz qarışığının həllolması zamanı Henri qanunu qarışığın hər bir komponenti üçün ayrılıqda ödənilir. Bu fakt biologiya üçün mühüm

əhəmiyyətə malikdir. Oksigen suda azota nisbətən təxminən 2 dəfə çox həll olur (cədvəl 11).

Cədvəl 11

Bəzi qazların suda həll olması

Qaz	1həcm suda həllolan qazın həcmi	qaz	1həcm suda həllolan qazın həcmi
He	0,0139	Cl ₂	2,40
N ₂	0,0169	H ₂ S	42,36
O ₂	0,0322	HCl	427,90
CO ₂	0,9280	NH ₃	748,80

Qazların mayelərdə həll olması bir sıra geoloji proseslər üçün də əhəmiyyətlidir. Maqmanın tərkibinə yalnız maye deyil, həm də qaz faza daxildir.

Bir sıra maddələr, məsələn, flüor, xlor, kükürd, karbon qazı, su və bu maddələrin uçucu qarışıqları həm vulkanik süxurların, həm də müxtəlif filiz yataqlarının əmələ gəlməsində mühüm rol oynayır.

Bir sıra qazların (H₂S, HCl, NH₃ və s.) suda yüksək həllolma qabiliyyətinə malik olması, bu maddələrin su ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirinə nəticəsidir. Qazların suda həllolması karbon qazı, hidrogen sulfidli və başqa mineral su qaynaqlarının əmələgəlmə şəraitinin izah olunmasında mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Məsələ 1. 25%-li NaBr məhlulunun sıxlığı $1,223 \cdot 10^3 \text{ kq/m}^3$ -dir. NaBr-in molyar kütləsinin 102,9 kq/kmol və suyun 18 kq/kmol olduğunu bilərək məhlulun tərkibinin mol payını və molyar qatılığını hesablayın.

Həlli:

$$n_1 = 25/102,9 = 0,243 \text{ kmol}$$

$$n_2 = 75/18 = 4,167 \text{ kmol}$$

Komponentlərin mol payı bu formulla hesablanır.

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$$

NaBr-in mol payı bərabərdir.

$$N_1 = 0,243 / (0,243 + 4,167) = 0,0551$$

Suyun mol payı bərabərdir.

$$N_2 = 1 - 0,0551 = 0,9449$$

100kq 25%-li NaBr məhlulunun həcmi tapaq:

$$V = m/\rho = 100 / 1,223 \cdot 10^3 = 81,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

NaBr məhlulunun molyar qatılığını tapaq.

$$C = n_1/V = 0,243 / 81,8 \cdot 10^{-3} = 2,97 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{və ya } C = 2,97 \text{ mol/l}$$

Məsələ 2. 25°C və 100 kPa təzyiqdə 1m³ suda 0,12 m³ azot həll olur. Bu temperatur və 110 kPa təzyiqdə 2m³ suda nə qədər azot həll olar. Azotun molyar kütləsi 28 kq/kmol olur.

Həlli:

1 m³ suda azot həll olan azotun kütləsi bu formulla hesablanır.

$$PV = mRT/M$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \cdot \text{K}$$

$$m = PVM/RT = 100 \cdot 10^3 \cdot 0,12 \cdot 28 / 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 = 0,136 \text{ kq}$$

Henri qanununa görə

$$C = kP$$

$$k = C/P = 0,136 / 100 \cdot 10^3 = 13,6 \cdot 10^{-7}$$

100 kPa təzyiqdə 1m³ suda azot həll olan azotun miqdarı

$$C = kP = 13,6 \cdot 10^{-7} \cdot 100 \cdot 10^3 = 0,15 \text{ kq,}$$

yaxud 2m³-də $2 \cdot 0,15 = 0,3 \text{ kq}$ azot həll olar.

§ 42. MAYE – MƏHLUL – BUXAR TARAZLIĞI. RAUL QANUNU. İDEAL MƏHLULLAR

Əgər uçucu mayedə (həllədicisi) hər hansı uçucu olmayan maddə həll edilərsə, məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqi azalır. Raul göstərmişdir ki, bu halda məhlulun doymuş buxar təzyiqi

$$P = P_0 X_0 \quad (12.3)$$

Burada, P_0 – təmiz həllədicinin doymuş buxar təzyiqi;

P – həmin temperaturda həllədicinin mol hissəsi;

X_0 – olan məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqidir.

Onda (12.3) ifadəsini bu şəkildə də yazmaq olar:

$$X = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (12.4)$$

Burada: $X = 1 - X_0$ məhlulda həllolan maddənin mol hissəsi

$\frac{P_0 - P}{P_0}$ isə doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalmasıdır. Beləliklə,

uçucu olmayan maddənin məhlulu üzərində doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması həmin maddənin mol hissəsinə bərabərdir. (12.3) və (12.4) qeyri uçucu maddələrin məhlulları üçün Raul qanununun riyazi ifadələridir.

Ümumi halda maye məhlul üzərindəki buxar faza məhluldakı bütün komponentlərin hissəciklərindən ibarətdir və doymuş buxar təzyiqi ayrı-ayrı komponentlərin parsial təzyiqlərinin cəminə bərabərdir:

$$P = \sum P_i$$

Parsial təzyiq buxar fazada komponentin mol hissəsinin şərti ölçüləridir. O, birbaşa ölçülə bilmir və $P_i = P x_i^1$ eyniliy ilə ifadə olunur.

Bu ifadədən göründüyü kimi, əgər məhlul üzərindəki buxar fazadan bütün digər komponentləri xəyalən kənar etsək, i-komponentinin yaratdığı təzyiq P_i ümumi buxar təzyiqi ilə onun mol hissəsinin hasilinə bərabər olardı. Başqa sözlə, komponentin parsial təzyiqinə ümumi buxar təzyiqinin onun payına düşən hissəsi kimi baxmaq olar.

Uçucu A və B maddələrinin maye məhluluna baxaq. Şərti olaraq A komponentini həlledici hesab edək. Maye məhlulda B-nin mol hissəsini x -lə işarə edək. Onda A-nın mol hissəsi $(1-x)$ olar. Belə məhlul üzərində A-komponentinin parsial təzyiqi ən sadə halda aşağıdakı tənliklərə tabe olur.

$$P_A = P_A^o (1-x) \text{ və } x = \frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} \quad (12.5)$$

Burada: P_A^o - təmiz həlledicinin doymuş buxar təzyiqi,

P_A -onun məhlul üzərində parsial təzyiqidir.

(12.5) tənlikləri çox duru məhlullarda həlledici üçün öyrənildiyindən, A- komponentinin B-də çox duru məhlulu üçün olmalıdır.

$$P_B = P_B^o x \quad (12.6)$$

Bütün qatılıqlarda və temperaturalarda Raul qanununa tabe olan məhlul ideal məhlul adlanır. İdeal məhlulun digər mühüm əlaməti onun əmələ gəlməsi zamanı istilik effektinin və həcm dəyişikliyinə sifra bərabər olmasıdır:

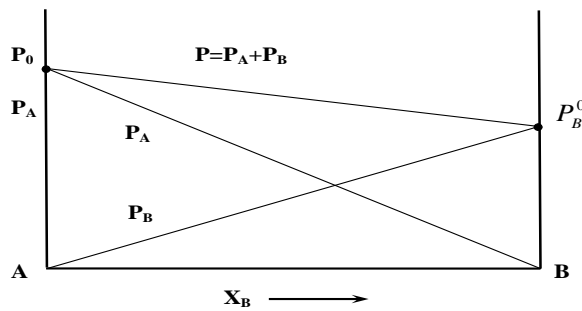
$$Q_p = \Delta H = 0; \Delta V = 0$$

İdeal A – B məhlulu üzərində doymuş buxar təzyiqi

$$P = P_A + P_B = P_A^o (1-x) + P_B^o x \quad (12.7)$$

Çoxkomponentli ideal məhlul üçün isə, $P = \sum P_i^o x_i$ olar. (12.5) –

(12.7) asılıqları qrafiki olaraq şəkil 27-də göstərilir.



Şəkil 27. İki uçucu mayenin ideal məhlulunun doymuş buxar təzyiqi və parsial təzyiqləri

Henri qanunu B komponenti üçün

$$P_B = kx \quad (12.8)$$

şəklində yazıla bilər. (12.6) və (12.8) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki, ideal məhlul üçün

$$k = P_B^o \quad (12.9)$$

(12.6), (12.8) və (12.9) tənlikləri aşağı təzyiqlərdə ideal məhlulların parsial təzyiqlərini ifadə edir və birləşmiş Raul-Henri qanunu adlanır.

Ümumi halda çoxkomponentli ideal məhlul üçün aşağı təzyiqlərdə belə yazılır:

$$P_i = P_i^o \cdot x \quad (12.10)$$

(12.5), (12.6) və (12.10) ifadələri məhlulların termodinamik xassələrinin ifadə olunmasında ən mühüm ilkin tənliklərdir. Yüksək təzyiqlərdə buxar faza ideal qaz qanunlarına tabe olmur. Bu halda Raul qanununun ifadələrində təzyiqləri uçuculuqla əvəz etməklə bu tənliklərin formasını saxlamaq məqsəduyğundur:

$$f_A = f_A^o (1-x); \quad f_B = f_B^o x; \quad f_i = f_i^o x_i \quad (12.11)$$

Buxar fazanın ideal qaz olmadığı halda ideal maye məhlulun kimyəvi potensialı üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\mu_i = \mu_i^o (T) + RT \ln x_i \quad (12.12)$$

Bir çox hallarda həllolan maddələrin kiçik qatılıqlarında ideal olmayan məhlullar da Raul qanununa tabe olur. Həmin qatılıq sahəsində həllolan maddələr üçün Henri qanunu da mütləq ödənilir. Belə məhlullar sonsuz durulaşdırılmış məhlullar adlanır.

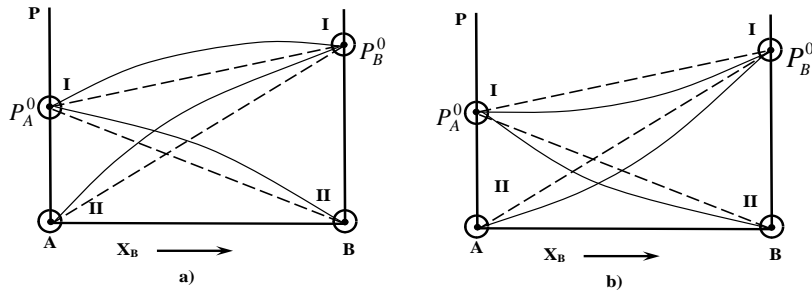
§ 43. REAL MƏHLULLAR. RAUL QANUNUNDAN KƏNARAÇIXMALAR. AKTİVLİK

Real məhlullar Raul qanununa tabe olmur. Onlarda, adətən, parsial təzyiqlər ideal məhlula nisbətən yüksək və ya aşağı olur. Birinci hal Raul qanunundan müsbət kənarəçixmə, ikinci hal isə mənfi kənarəçixmə adlanır.

Şəkil 28-də Raul qanunundan müsbət (a) və mənfi (b) kənarəçixmələri əks etdirən qrafiklər verilmişdir. İdeal məhlullar üçün komponentlərin məhlul üzərində parsial təzyiqlərinin və ümumi təzyiqin qatılıqdan xətti asılılıqları qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

Şəkil 28-də Raul və Henri qanunlarının ödəndiyi qatılıq sahələri dairəciklərlə qeyd olunmuşdur. Bu sahələr real məhlullarda müvafiq olaraq Raul (I) və Henri (II) oblastları adlandırıla bilər və aydındır ki, sonsuz durulaşdırılmış məhlul sahəsidir. Doğrudan da, real məhlullar üçün şəkil 30 tipli qrafiklərin analizi göstərir ki, bir qayda olaraq, çox

durur məhlullarda həlledicinin parsial təzyiq əyrisi Raul xətti asılılığı (qırıq xətlər) ilə üst-üstə düşür, yalnız qatılığın müəyyən qiymətindən sonra kənarçıxma baş verir. Həllolan maddənin parsial təzyiq əyrisi isə, hətta qatılığın çox kiçik qiymətlərində belə, Raul düz xəttindən kəskin kənara çıxır (II oblastlar). Lakin sonsuz durulaşdırılmış məhlullarda bu əyri düz xətt parçasıdır və Henri qanununa tabedir.



Şəkil 28. Raul qanunundan müsbət (a) və mənfi (b) kənarçıxmaları əks etdirən qrafiklər

Real məhlullarda Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarçıxmalar müxtəlif faktorların təsiri ilə əlaqədardır. Əgər maye məhlulda eyni növ molekullar arasında (A-A və B-B) qarşılıqlı cazibə qüvvəsi müxtəlif növ molekullar arasında (A-B) qarşılıqlı cazibə qüvvəsindən böyük olarsa, molekulların məhluldan qaz fazaya keçməsi ideal məhlulla müqayisədə asanlaşır. Bu halda Raul qanunundan müsbət kənarçıxma müşahidə olunur. Əksinə müxtəlif növ molekullar arasında cazibə qüvvəsi daha böyük olarsa, onların maye məhluldan buxar fazaya keçməsi çətinləşir və Raul qanunundan mənfi kənarçıxma baş verir.

Adətən, müxtəlif növ molekulların bir-birini daha güclü cəzb etməsi məhlul əmələ gəlməsi zamanı istilik ayrılmasına səbəb olur, yəni Raul qanunundan mənfi kənarçıxma zamanı maye məhlulun qarışma istiliyi mənfi qiymətə malik olur ($\Delta H < 0$). Müsbət kənarçıxma zamanı isə, bir qayda olaraq, əksinə olur ($\Delta H > 0$).

Göründüyü kimi, real məhlullar üzərindəki buxar təzyiqinin tərkibdən asılılığı Raul qanununa tabe olmayıb, daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Eynilə də ideal məhlulların termodinamik xassələrini ifadə edən tənliklər real məhlullar üçün ödənmir. Bununla belə, real qazlarda olduğu kimi, real məhlulların da məhlulların termodinamik xassələrini ifadə etmək üçün ideal məhlul tənliklərinin formasını saxlamaq əlverişlidir. Bu məqsədlə Lyuisin təklifi ilə yeni termodinamik kəmiyyət – aktivlik anlayışı daxil edilmişdir.

Məhlul komponentinin aktivliyi (a_i) elə bir termodinamik kəmiyyətdir ki, ideal məhlul üçün kimyəvi potensialın tənliyində qatılığın (x_i)

onunla əvəz edilməsi həmin tənliyi real məhlullara tətbiq etməyə imkan verir. Onda real məhlul üçün

$$\mu_i = \mu_i^o + R T \ln a_i \quad (12.13)$$

Əgər Raul qanununun ifadələrində qatılığı aktivliklə əvəz etsək alarıq.

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}; \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (12.14)$$

Deməli, komponentin məhlulda aktivliyi onun məhlul üzərində buxar təzyiqinin təmiz halda doymuş buxar təzyiqinə nisbətində bərabərdir.

Beləliklə, aktivlik anlayışından istifadə etməklə real məhlulların termodinamik xassələrinin öyrənilməsi faktiki olaraq aktivliyin hesablanması gətirib çıxarır. Məhlul və təmiz komponent üzərində doymuş buxar təzyiqi təcrübi olaraq asanlıqla təyin edilə bildiyindən, aktivliyi (12.14) ifadəsinə görə hesablamaq olar. Aktivliyi hesablamaq üçün başqa təcrübi üsullardan da istifadə edilir.

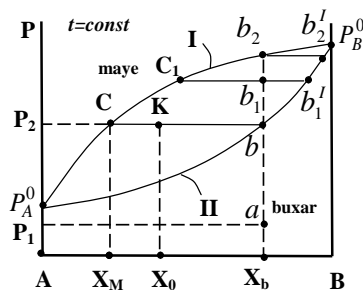
Aktivliyin qatılığa nisbəti aktivlik əmsalı (r_i) adlanır.

$$\eta_i = a_i/x_i \quad (12.15)$$

Bu kəmiyyət məhlulun ideallıqdan kənar çıxma dərəcəsini müəyyən edir. İdeal məhlullar üçün $\eta_i=1$. Raul qanunundan müsbət kənar çıxmada $\eta_i > 1$, mənfi kənar çıxmada isə $\eta_i < 1$ olur.

§ 44. BİNAR MƏHLULLARDA MAYE-BUXAR TARAZLIĞI. KONOVALOV QANUNLARI

Əgər buxar təzyiqinin buxar fazanın tərkibindən asılılığını nəzərə alsaq, P-x koordinatlarında ikinci bir əyri də alarıq. Hər iki əyrinin əks olduğu P-x asılılığı yeni keyfiyyət kəsb edir. O, sabit temperaturda sistemin halının təzyiq və tərkibdən asılılığını ifadə edir, yəni hal diaqramıdır. Diaqramın müstəvisi üzərindəki hər hansı nöqtə təzyiqin müəyyən qiymətində sistemin ümumi tərkibini göstərir və fiqurativ nöqtədir (şəkil 29).



Şəkil 29. Binar sistemlərdə maye-buxar tarazlığı diaqramı

Buxar təzyiqinin mayenin tərkibindən aslılığını ifadə edən I əyri maye əyrisi, buxarın tərkibi ilə təzyiqi arasındakı aslılığı ifadə edən II əyri isə buxar əyrisi adlanır. Bu əyriilər koordinat müstəvisini üç sahəyə bölür. Yuxarı sahə P və x-in elə qiymətlərini əhatə edir ki, sistem maye məhlul halında olur. Aşağı sahə dəyişən tərkibli qaz fazaya uyğundur. I və II əyriilər arasında qalan sahə isə sistemin ikifazalı (m+bux.) halının reallaşdığı P və x qiymətlərinə uyğundur.

Buxar sahəsində hər hansı bir a nöqtəsini götürək. Bu nöqtə P₁-təzyiqində x₀-tərkibi buxar fazaya uyğundur. Buxarı izotermik şəraitdə sıxaq. Təzyiqin müəyyən P₂ qiymətində (b nöqtəsi) buxar kondensləşməyə başlayır. Alınan ilk maye damcılarının tərkibi P₂ təzyiqində çəkilmiş izobarın (b-nöqtəsindən keçən üfqi xəttin) I əyri ilə kəsişmə nöqtəsində (c) uyğun gəlməlidir. Çünki üzərində buxar təzyiqi P₂ olan maye faza c-figurativ nöqtəsi ilə xarakterizə olunur.

Hal diaqramı üzərindəki ikifazalı sahədə tarazlıqda olan fazaların figurativ nöqtələrini (b və c) birləşdirən düz xətt parçası *konnod xətti* adlanır. Bu sahədəki istənilən figurativ nöqtə (k) konnod xətti üzərində yerdəyişdikdə tarazlıqda olan fazaların tərkibi sabit qalır, nisbi miqdarları isə dəyişir. Bu dəyişməni miqdarı xarakterizə edək.

Fərz edək ki, sistemdə A və B komponentlərinin mollarının ümumi sayı 1, buxar fazada molların sayı isə m-dir. Onda mayədə molların sayı (1-m) olar. Aydındır ki, k nöqtəsinə uyğun gələn ikifazalı sistemdə B-komponentinin mollarının sayı (x₀) onun buxar və mayədəki molları sayının cəminə bərabərdir.

$$X_0 = mx_b + (1-m)x_m$$

Buradan tarazlıqda olan fazaların nisbi miqdarını (molları sayının nisbətini) tapa bilərik.

$$\frac{m}{1-m} = \frac{x_m - x_0}{x_0 - x_b}$$

Diaqram üzərində (x_m-x₀) fərqi konnod xəttinin ck- parçasının, (x₀-x_b) fərqi isə kb-parçasının uzunluğuna bərabərdir. Onda

$$\frac{m}{1-m} = \frac{ck}{kb} \quad (12.16)$$

(10.16) ifadəsinə görə, tarazlıqda olan iki fazanın miqdarı nisbəti figurativ nöqtənin konnod xəttini böldüyü düz xətt parçalarının uzunluqları nisbətində bərabərdir. Bu qayda formaca mexanikanın link qaydasına uyğun gəldiyindən həmin adla adlandırılır və hal diaqramlarının analizində geniş istifadə edilir.

Şəkil 29-dan görünür ki, istənilən tərkibli maye məhlul üzərindəki buxar mayeyə nisbətən sistemin uçucu komponenti (B) ilə daha zəngin

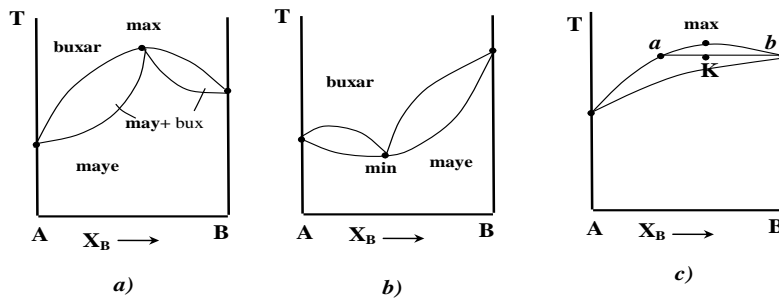
olur: $x_b > x_m$. Bu qanunauyğunluğu D.Konovalov aşkar etmiş və aşağıdakı kimi ifadə etmişdir.

Buxar faza tarazlıqda olduğu maye məhlulə nisbətən o komponentlə daha zəngin olur ki, həmin komponentin sistemə əlavə edilməsi ümumi buxar təzyiqini artırır (**Konovalovun I qanunu**).

Praktikada maye-buxar tarazlığını araşdırmaq üçün izobar şəraitdə alınan „qaynama temperaturu-tərkib ($T_{qay.-x}$) diaqramlarından daha geniş istifadə olunur. Təcrübə göstərir ki, Raul qanunundan kəskin kənaraçıxmada buxar təzyiqinin məhlulun tərkibindən asılılıq əyrisi ekstremum (maksimum və minimum) nöqtəsindən keçə bilər. Bu halı tədqiq etməklə D.Konovalov (1881) müəyyən etmişdir ki, ümumi buxar təzyiqi əyrisi üzərindəki ekstremum nöqtəsində bir-biri ilə tarazlıqda olan maye və buxar fazaların tərkibləri eyni olur (**Konovalovun II qanunu**).

Aydındır ki, qaynama temperaturunun ekstremum qiymətinə uyğun tərkibli məhlullar buxarlanma yolu ilə fraksiyalara ayrılma bilməz. Ona görə də, belə məhlullar azeotrop (ayrılmadan qaynayan) məhlul adlandırılmışdır.

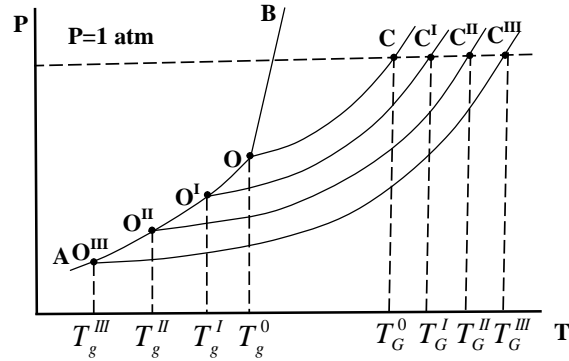
Bu qanuna görə $P-x$ və $T_{qay.-x}$ diaqramlarında ekstremum nöqtələrində maye və buxar əyrləri bir-birinə toxunmalıdır (şəkil 30)



Şəkil 30. Qaynama temperaturunun ekstremum nöqtəsinə malik olan binar sistemlərin $T_{qay.-x}$ diaqramları (a,b) . Ekstremum nöqtələrinin toxunma nöqtəsinə malik olmasını göstərən sxem (c)

§ 45. MƏHLULUN QAYNAMA TEMPERATURUNUN YÜKSƏLMƏSİ VƏ DONMA TEMPERATURUNUN AZALMASI

Uçucu həlledicidə uçucu olmayan maddənin duru məhlulunun qaynama və donma temperaturunun dəyişməsinə araşdırmaq. Belə məhlulun üzərindəki buxar fazada praktiki olaraq yalnız həlledici molekulları olduğundan, Raul qanununa görə, məhlulun qatılığı artdıqca ümumi buxar təzyiqi mütənasib olaraq azalmalıdır. Sxematik olaraq bu hal şəkil 31-də verilir.



Şəkil 31. Məhlulun qaynama və donma temperaturunun dəyişməsi

Məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı isə daha aşağı təzyiqlərdə oc-yə oxşar əyrilərlə ($o^I c^I$, $o^{II} c^{II}$ və s.) ifadə olunur.

Məlumdur ki, qaynama məhlul üzərindəki doymuş buxar təzyiqi xarici təzyiqə (1 atm) bərabər olduqda baş verir. Əgər oc, $o^I c^I$, $o^{II} c^{II}$ və s. əyrilər üzərində 1 atm təzyiqə uyğun temperaturları qeyd etsək, aydın olar ki, məhlul təmiz həlledicidən daha yüksək temperaturda qaynayır və məhlulun qatılığı artdıqca qaynama temperaturu artır.

$$T_q^o < T_q^I < T_q^{II} < T_q^{III}$$

Digər tərəfdən, şəkil 31-dən görünür ki, məhlul təmiz həllediciyə nisbətən daha aşağı temperaturda donur və onun donma temperaturu qatılığın artması ilə azalır:

$$T_d^o > T_d^I > T_d^{II} > T_d^{III}$$

Qeyd edək ki, şəkil 31-də verilən sxem donma temperaturunun dəyişməsi üçün yalnız o halda doğrudur ki, məhluldan təmiz həlledicinin kristalları çöksün.

Məlumdur ki, donma prosesi sistemdə istilik tutumunun kəskin sürətdə azalması ilə əlaqədardır. Müəyyən temperaturda məhlulun istilik tutumu saf həlledicinin istilik tutumundan çox olur. Odur ki, məhlulu soyutmaq üçün ondan daha çox istilik ayrılmalıdır. Başqa sözlə, məhlulun donması üçün onu saf həllediciyə nisbətən daha aşağı temperaturla qədər soyutmaq lazımdır.

Məhlulların bu xassəsi buxar təzyiqin azalması ilə də izah edilir. Maddənin eyni vaxtda həm maye, həm də bərk halda mövcud olduğu temperaturla donma temperaturu deyildir. Lakin hər iki fazanın birlikdə qala bilməsi üçün həmin temperaturda onların buxar təzyiqi bərabər olmalıdır. Məsələn, buzun və suyun buxar təzyiqi 0°C -də 4,6 mm civə süt. bərabərdir. Odur ki, bu şəraitdə buz və su uzun müddət birlikdə mövcud

ola bilər. Məhlulların buxar təzyiqi 0°C-də 4,6 mm civə süt.-dan az olduğu üçün onlar saf həllediciyə nisbətən daha aşağı temperaturda donur.

Saf su normal təzyiqdə 100°C-də qaynayır. Raulun I qanununa görə həll olan maddə məhlulun buxar təzyiqini azaldır.

Odur ki, məhlulun buxar təzyiqini atmosfer təzyiqinə çatdırmaq üçün onu 100°C-dən bir yüksək temperatura qədər qızdırmaq lazım gəlir.

Müəyyən edilmişdir ki, eyni həlledicidə hazırlanmış müxtəlif qeyri-elektrolitlərin ekvimol məhlullarının donma temperaturunun azaldığı dərəcə və ya qaynama temperaturunun azaldığı dərəcə eynidir. Həqiqətən də 1000 q suda uçucu olmayan hər hansı qeyri-elektrolitlərin bir molu (məsələn, 342 q şəkər, 180q qlükoza və ya 92 q qliserin) həll edildikdə məhlulun donma temperaturu bütün hallarda 1,86°C azalır, qaynama temperaturu isə 0,52°C artır. Həlledici olaraq su əvəzinə benzol götürüldükdə məhlulların donma temperaturu 5,12°C azalır, qaynama temperaturu isə 2,57°C artır.

Digər tərəfdən öyrənilmişdir ki, donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması qiymətə məhlulun qatılığından asılıdır.

Cədvəl 12

Həlledici su olduqda, şəkər məhlulunun donma temperaturunun azalması qatılıqdan asılı olaraq dəyişməsi

Şəkərin kütləsi, q	Məhlulun molyar qatılığı	Donma temperaturunun azalması
342	1	1,86
34,2	0,1	0,186
3,42	0,01	0,0186

Deməli, məhlulun donma və qaynama temperaturunun dəyişməsi həll olan maddənin təbiətindən deyil, yalnız həlledicinin müəyyən miqdarında həllolan maddənin mollarının sayından asılıdır.

Nəzərə alınmalıdır ki, müddəə uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlulları üçün doğrudur.

Məhlulların donma və qaynama temperaturunu öyrənərək, Raul özünün aşağıdakı II qanununu vermişdir.

Donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması məhlulun molyal qatılığı ilə düz mütənasibdir. Qanun riyazi olaraq belədir:

$$\Delta t_d = K C_m; \quad \Delta t_q = E \cdot C_m \quad (12.17)$$

Burada: Δt_d - donma temperaturunun azalması:

Δt_q - qaynama temperaturunun artması:

c_m - molyal qatılıq:

k – krioskopiya sabiti:

E – isə ebullioskopiya sabitidir.

Tənliklərdən görünür ki, $c_m = 1$ olduqda $\Delta t_d = k$ və $\Delta t_q = E$ olar. Bu halda k qatılığı bir molyal olan məhlulun donma temperaturunun azalmasından, E isə qaynama temperaturunun artmasından ibarətdir. Deməli, k və E dərəcələrlə ifadə olunan kəmiyyətdir. Bu kəmiyyətlər həm də məhlulun qaynama temperaturunun molekulyar azalması və ya qaynama temperaturunun molekulyar artması adlanır. Bəzi həlledicilərin krioskopiya və ebullioskopiya sabitlərinin qiymətləri cədvəl 13-də verilmişdir.

Cədvəl 13

Bəzi həlledicilərin krioskopiya və ebullioskopiya sabitləri

Həlledici	Donma temperaturu °C	K	Qaynama temperaturu °C	E
Su	0	1,86	100	0,52
Benzol	5,5	5,10	80,2	2,57
Anilin	6,0	5,87	184,4	3,69
CH ₃ COOH	16,7	3,90	118,4	3,1
CCl ₄	-23,0	29,80	76,4	5,3

(3.17)-də c_m -in qiymətini yerinə yazsaq alarıq:

$$\Delta t_d = k \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}; \quad \Delta t_q = E \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M} \quad (12.18)$$

Bu tənliklərdən istifadə edərək məhlulun donma və qaynama temperaturuna əsasən, uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin molekul kütləsini təyin etmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, molekul kütlələrini krioskopiya üsulu ilə təyin etmək daha əlverişlidir.

Məsələ 1. 100q suda 68,4q saxaroza həll edilmişdir. Məhlulun doymuş buxar təzyiqini müəyyən edin, bu temperaturda suyun buxar təzyiqi 2,3kPa-dır. Saxarozanın molyar kütləsi $M_{\text{sax.}}=342\text{kq/kmol}$, suyun molyar kütləsi isə $M_{\text{su}}=18\text{kq/kmol}$ -dur.

Həlli:

Tənliyə əsasən yazsaq bilərik,

$$\frac{P^0 \cdot P}{P^0} = N_{\text{sax.}}$$

Buradan $N_{\text{sax.}}$ -i tapaq

$$N_{\text{sax.}} = \frac{n_{\text{sax}}}{n_{\text{sax}} + n_{\text{su}}}$$

$$n_{\text{sax.}} = \frac{m_{\text{sax}}}{M_{\text{sax}}} = \frac{68.4 \cdot 10^{-2}}{342} = 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}$$

$$n_{\text{su}} = \frac{m_{\text{su}}}{M_{\text{su}}} = \frac{0.1}{18} = 5.55 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}$$

$$N_{\text{sax}} = \frac{0.2 \cdot 10^{-2}}{0.2 \cdot 10^{-2} + 5.55 \cdot 10^{-2}} = 0.0348$$

$$P^0 - P = N_{\text{sax}} \cdot P^0$$

$$P = P^0(1 - N_{\text{sax}}) = 2.3(1 - 0.0348) = 2.2 \text{ kPa}$$

Məsələ 2. Sulu məhlul 271,5K temperaturda donur. Krioskopik və ebulioskopik sabitinin 1,85 və 0,513 olduğunu nəzərə alaraq bu məhlulun qaynama temperaturunu tapın.

Həlli:

Məhlulun donma temperaturunun azalması

$$\Delta T_{\text{don.}} = 273 - 271,5 = 1,5 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{don.}} = k_{\text{don.}} \cdot C_m$$

$$C_m = \Delta T_{\text{don.}} / k_{\text{don.}} = 1,5 / 1,85 = 0,81 \text{ mol/kq}$$

$\Delta T_{\text{qay.}}$ tapaq

$$\Delta T_{\text{qay.}} = k_{\text{qay.}} \cdot C_m = 0,513 \cdot 0,81 = 0,416 \text{ K}$$

Onda məhlulun qaynama temperaturunu tapaq:

$$\Delta T_{\text{qay.}} = 373 + 0,416 = 373,416 \text{ K və ya } 100,416^\circ \text{C}$$

Məsələ 3. 1000q suda 100q saxaroza həll edilmişdir. Saxarozanın molyar kütləsi $M_{\text{sax.}} = 342 \text{ kq/kmol}$ -dur. Bu məhlulun qaynama temperaturunu tapın.

Həlli:

$$\Delta T = \frac{k \cdot m}{M \cdot m_1} \cdot 1000 = 0,513 \cdot 100 \cdot 1000 / 342 \cdot 1000 = 0,146\text{K}$$

Buradan məhlulun qaynama temperaturu hesablanır.

$$\Delta T_{\text{qay.}} = 373 + 0,146 = 373,146\text{K} \text{ və ya } 100,146^\circ\text{C}$$

Məsələ 4. Donma temperaturunun -6°C aşağı düşməsi üçün 0,5 litr suya neşə qram qliserin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) əlavə etmək lazımdır. K_{don} . Su üçün 1,86-dır.

Həlli:

$$m = \frac{M \cdot \Delta T \cdot m_1}{k \cdot 1000} = \frac{92 \cdot 6 \cdot 500}{1,86 \cdot 1000} = 148,4\text{q}$$

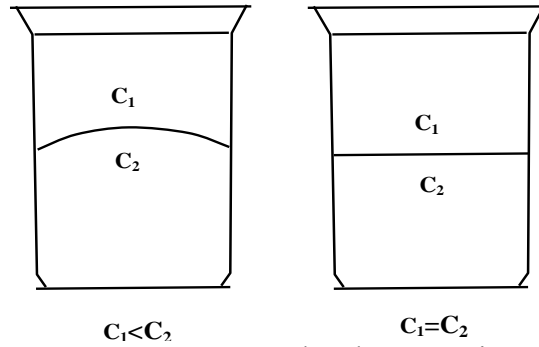
§ 46. OSMOS TƏZYİQİ. VANT-HOFF QANUNU

Həllədiçi ilə həll olan maddə hissəciklərinin əks-istiqaşətli hərəkəti nəticəsində bir-birində bərabər paylanmasına *diffuziya* deyilir. Məsələn, mis 2-sulfat məhlulu üzərinə ehtiyatla təmiz su əlavə edilərsə, duzun molekulları tədricən suya, suyun molekulları isə məhlula keçəcəkdir. Müəyyən vaxtdan sonra maddənin və suyun molekulları mayenin bütün həcmində yayılaraq bircinsli məhlul alınacaqdır. Ümumiyyətlə, hər hansı maddənin müxtəlif qatılıqlı iki məhlulu, yaxud məhlul ilə həllədiçi bir-birinə toxunduqda qarşılıqlı diffuziya baş verir və məhlulların qatılığı bərabərləşənə qədər davam edir.

Temperatur artdıqca diffuziyanın sürəti artır, həllolan maddənin hissəciklərinin ölçüsü və məhlulun qatılığı artdıqda isə azalır.

Praktikada birtərəfli diffuziya hadisəsinə də təsadüf edilir. Bu o zaman mümkündür ki, müxtəlif qatılıqlı iki məhlul, yaxud məhlul ilə həllədiçi yarımşızdırıcı pərdə vasitəsilə bir-birindən ayrılır. Belə pərdə həllədiçinin molekullarını özündən keçirir, həll olan maddə hissəciklərini isə keçirmir.

Yarımşızdırıcı pərdə heyvan və bitki mənşəli ola bilər. Misal olaraq heyvan mənşəli pərdəni, bağırsağ və mədə divarlarını, bitki hüceyrələrini və s. qeyd etmək olar. Təcrübədə, adətən, süni yolla hazırlanmış yarımşızdırıcı arakəsmələrdən istifadə olunur ki, bunlardan ən çox tətbiq olunan $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tərkibli kompleks duzdur. Tutaq ki, ikincisində eyni qatılıqlı məhlulları yarımşızdırıcı pərdə ilə ayırmışdır (şəkil 32)



Şəkil 32. Osmosun əmələgəlmə sxemi

Birinci qatda üstdəki məhlul duru olduğundan suyun molekulları yarımşızdırıcı pərdədən aşağı keçəcəkdir. Nəticədə aşağıdakı məhlulun həcmi artacaq və pərdə yuxarıya doğru əyiləcəkdir.

Aydın ki, həmin qabda $c_2 < c_1$ olarsa, su molekullarının əks-isti-qamətli diffuziyası nəticəsində pərdə aşağıya doğru əyiləcəkdir. Hər iki halda həlledicinin birtərəfli diffuziyası ilə əlaqədar olaraq məhlulların qatılığı tədricən dəyişəcək və nəhayət, bərabərləşəcəkdir.

Həlledicinin yarımşızdırıcı pərdə vasitəsilə birtərəfli diffuziyası *osmos* adlanır.

Həlledicinin birtərəfli diffuziyası nəticəsində yaranan təzyiqə *osmos təzyiqi* deyilir.

İkinci qabda məhlulların qatılığı bərabər olduğundan vahid zamanda yarımşızdırıcı pərdədən hər iki tərəfə keçən su molekullarının sayı bərabər olacaq və osmos müşahidə edilməyəcəkdir. Qatılığı bərabər olan məhlullara izosmotik və ya izotonik məhlullar deyilir.

Bitki və canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində osmos hadisəsinin rolu böyükdür. Orqanizmdə gedən maddələr mübadiləsi, qidanın həzm olunması və s. osmosla əlaqədardır. Qanın və qanda olan qırmızı qan kürəciklərinin, eləcə də orqanizmin bütün hüceyrələrində olan mayenin qatılığı eyni olduğundan, bunlar izotonik məhlullardır. Odur ki, müalicə məqsədilə vurulan fiziloyi məhlulların osmos təzyiqi qanın plazmasının osmos təzyiqinə bərabər olmalıdır.

Osmos təzyiqinin qatılıqdan və temperaturdan asılılığını ilk dəfə 1887-ci ildə alman botaniki Pfeffer öyrənərək aşağıdakı qanunauyğunluqları müəyyən etmişdir:

1. Sabit temperaturda məhlulun osmos təzyiqi onun qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$P_{\text{osmos}} = kC \quad (12.19)$$

2. Sabit qatılıqda məhlulun osmos təzyiqi onun temperaturu ilə düz mütənasibdir.

$$P_{\text{osmos}} = kT \quad (12.20)$$

Hollandiya alimi Vant-Hoff qeyri-elektrolit məhlulların osmos təzyiqi haqqında Pfefferin təcrübədə müşahidə etdiyi qanunauyğunluqlarla qaz qanunları arasında tam oxşarlıq olduğunu müəyyən etmişdir. O, göstərmişdir ki, uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarında həllolan maddə özünü qaz molekulları kimi aparır.

Qazın təzyiqi ilə osmos təzyiqi arasındakı oxşarlıq Vant-Hoff qanunu ilə ifadə olunur.

Eyni temperaturda həllolan maddə qaz halına keçirilərsə, onun həcmi məhlulun həcminə çatdıqda, qazın təzyiqi qiymətə məhlulun osmos təzyiqinə bərabər olur.

Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarının osmos təzyiqini Mendelejev-Klapeyron tənliyinə əsasən hesablamaq olar.

$$P = \frac{n}{V} RT \quad (12.21)$$

Həllolan maddənin mol sayının məhlulun həcminə nisbəti *molyar qatılığı* ifadə edir. Bu nisbəti *c*-ilə işarə etsək aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$P_{osmos} = CRT \quad (12.22)$$

Deməli, məhlulun osmos təzyiqi onun molyar qatılığı və mütləq temperaturu ilə düz mütənasibdir. Məhlulun osmos təzyiqi məlum olduqda Vant-Hoff qanununa əsasən həllolan maddənin molekul kütləsini hesablamaq olar. Bu məqsədlə $PV = nRT$ tənliyindəki *n*-i m/M ilə əvəz etmək lazımdır (*m*-həllolan maddənin kütləsi, *M*-isə onun molekul kütləsidir).

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT \quad M = \frac{mRT}{PV} \quad (12.23)$$

Məsələ 1. 25q qlükozanın $6 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$ məhlulda osmos təzyiqini müəyyən edin. Temperatur 25°C -dir. Qlükozanın molyar kütləsi $M=180 \text{q/kmol}$.

Həlli:

Vant-Hoff tənliyi ilə osmos təzyiqini hesablayaq.

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$n = m/M$$

$$P = \frac{m}{MV} RT$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{c/kmol} \cdot \text{K}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{K}$$

$$P = \frac{25 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 10^2 \cdot 298}{180 \cdot 6 \cdot 10^{-2}} = 57,35 \cdot 10^3 \text{Pa}$$

$$P = 57,35 \text{ kPa}$$

Məsələ 2. 25°C-də osmos təzyiqinin $1,28 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ olduğunu bilərək 100 sm^3 suda həllolan karbamidin (NH_2CONH_2) kütləsini hesablayın. Karbamidin molyar kütləsi 60 kq/kmol -dur.

Həlli:

Vant-Hoff tənliyindən;

$$P = \frac{m}{MV} RT$$

Buradan:

$$m = \frac{PMV}{RT}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ c/kmol} \cdot \text{K}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$m = \frac{1,28 \cdot 10^5 \cdot 60 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298} = 0,31 \cdot 10^{-3} \text{ kq}$$

$$m = 0,31 \text{ q}$$

§ 47. FAZA TARAZLIĞI

Heterogen sistemlərdə komponentlərin bir-birilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olmadan bir fazadan digərinə keçməsinə *faza tarazlığı* deyilir.

Kimyəvi tərkibcə bircinsli olan, sistemdən ayrılı bilən və ayrılıqda uzun müddət təcrid edilmiş halda qala bilən maddələrə sistemin tərkib hissələri, yaxud *komponent* deyilir. Məsələn, hidrogen-xloridin suda məhlulunu təşkil edən komponentlər HCl və H_2O -dur. Çünki H^+ və Cl^- ionları ayrılıqda sərbəst halda qala bilmədiklərindən ikisi bir komponent əmələ gətirir.

Komponentlərin bir-birilə faza tarazlığında olmasının əsas şərti mahiyyətə sadə olub, aşağıdakı kimidir. Fərz edək ki, tarazlıq təmiz maye ilə onun buxarı arasında yaranır.

Bu halda tarazlıq şərti ondan ibarətdir ki, verilmiş temperaturda buxarın təzyiqi doymuş buxar təzyiqi ilə bərabərləşmiş olur, başqa sözlə, faza tarazlığı halında buxarlanma ilə kondensləşmə sürəti eyni olur.

Sistem həlledici ilə həllolan maddələrdən təşkil olunmuşsa tarazlıq halında komponentlərin doymuş buxarlarının parsial təzyiqləri bir-birinə bərabər olur. Bu halda doymuş buxarın parsial təzyiqi məhlulun tərkibindən də asılı olur. Belə ki, tarazlıq halında doymuş buxarlarının

parsial təzyiqi elə bir qatılığa uyğun gəlir ki, həmin qatılıqda verilmiş komponentin buxarlanma və kondensləşmə sürəti eyni olur.

Tarazlıq iki maye arasında yaranırsa faza tarazlığı zamanı verilmiş temperaturda həmin mayenin üzərindəki doymuş buxar təzyiqləri bərabərləşir.

Tarazlıq iki kondensləşmiş fazalar arasında yaranırsa, tarazlıq halında yenə də həmin şərt ödənilir. Deməli, bir neçə komponentdən və kondensləşmiş fazalardan təşkil olunmuş sistemdə faza tarazlığı şərti, verilmiş sabit temperaturda komponentlərin doymuş buxar təzyiqlərinin bir-birilə bərabərləşməsindən ibarət olur.

Sistemin bütün fazalarını əmələ gətirmək üçün lazım olan komponentlərin minimum sayına asılı olmayan komponentlər sayı deyilir və K_a ilə işarə olunur.

Sistemdə olan komponentlərin ümumi sayına isə ümumi komponentlər sayı deyilir, $K_{\bar{u}}$ ilə işarə olunur.

Sistemin tərkib hissələri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir baş vermirsə $K_a = K_{\bar{u}}$ olur.

Sistemdə kimyəvi reaksiya baş verməsilə tarazlıq yaranırsa $K_a = K_{\bar{u}} - 1$ olur. Məsələn, $H_2 + J_2 = 2HJ$ reaksiyası gedən sistemdə $K_{\bar{u}} = 3$ və $K_a = (H_2 + J_2)$ olur. Ümumi halda $K_a = K_{\bar{u}} - 1$ olur. n-bütün kimyəvi qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən reaksiyaların minimum sayıdır.

§ 48. GİBBSİN FAZALAR QAYDASI

Fazalar tarazlığı qanunu fiziki kimyanın ən ümumi qanunlarından biri olub, fazalar qaydası adlanır. Həmin qanun tarazlıqda olan sistemlərə aid olub, termodinamikanın II qanununa əsaslanır.

Fazalar qaydasının riyazi ifadəsini çıxaraq:

Fərz edək ki, K qədər komponentdən və ϕ qədər fazadan ibarət olan sistem tarazlıqdadır. Tarazlıqda olan belə bir heterogen sistemin bütün fazalarında temperatur və təzyiq sabit, hər iki komponentin kimyəvi potensialı bir-birinə bərabər olur.

$$\begin{aligned} T' &= T'' = T''' = \dots T^\phi \\ P' &= P'' = P''' = \dots P^\phi \end{aligned} \quad (12.24)$$

$$\begin{aligned} \mu' &= \mu'' = \mu''' = \dots \mu_i^\phi \\ \mu_{\bar{u}}' &= \mu_{\bar{u}}'' = \mu_{\bar{u}}''' = \dots \mu_{\bar{u}}^\phi \\ \mu_k' &= \mu_k'' = \mu_k''' = \dots \mu_k^\phi \end{aligned} \quad (12.25)$$

(12.25) bərabərliklər sisteminin hər bir sətri $\phi-1$ sayda asılı olmayan tənlik yazmağa imkan verir. Sətirlərinin ümumi sayı k qədər olduğundan, asılı olmayan tənliklərin sayı belə olar.

$$k(\phi - 1) \quad (12.26)$$

Hər bir fazadakı asılı olmayan qatılıqlar sayı $k-1$ qədər olduğundan ϕ qədər fazadan ibarət sistemdə bir-birindən asılı olmayan qatılıqlar sayı $\phi \cdot (k-1)$ qədər olar.

Temperatur və təzyiq dəyişməsi də nəzərə alınarsa, onda bütün dəyişənlər sayı belə olar.

$$\phi(k-1) + 2 \quad (12.27)$$

Həmin ümumi dəyişənlər sayı ilə asılı olmayan tənliklər sayının fərqi termodinamik sərbəstlik dərəcəsi adlanır və c ilə işarə olunur, yəni

$$c = [\phi(k-1) + 2] - k(\phi - 1) \quad (12.28)$$

Buradan

$$c = k - \phi + 2 \quad (12.29)$$

Burada: c – sistemi termodinamik sərbəstlik dərəcəsinin sayı;

k -sistemin asılı olmayan komponentlərinin sayı;

ϕ -sistemin fazalarının sayıdır.

(12.29) tənliyi fazalar qaydasının riyazi ifadəsi olub, 1876-cı ildə Gibbs tərəfindən çıxarılmış və onun şərəfinə Gibbsin fazalar qaydası adlanır.

Tarazlıqda olan sistemin halını müəyyən etməyə imkan verən müstəqil dəyişən parametrlərə həmin sistemin termodinamik sərbəstlik dərəcəsi deyilir. Sərbəstlik dərəcəsinin sayına görə sistemlər nonvariant ($c=0$), monovariant ($c=1$), bivariant ($c=2$) və s. olur.

Kimyəvi potensial da ümumi dəyişmələrə daxil olarsa, onda (12.29) tənliyi bu şəkli alar:

$$c = k - \phi + 3 \quad (10.30)$$

Sabit temperatur və təzyiq üçün (12.29) tənliyini belə yazıla bilər:

$$c + \phi = k \quad (12.31)$$

(12.27) tənliyini xörək duzunun suda məhlulundan ibarət sistemin tarazlıq halına tətbiq edək. Tarazlıq halında həmin sistemdə iki komponent H_2O və $NaCl$ mövcud olur. Onda (12.29) tənliyinə əsasən yazıla bilər.

$$c = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi$$

Tarazlıq zamanı fazaların maksimum sayı sərbəstlik dərəcəsinin minimum sayına $c=0$ uyğun gəldiyindən $0=4-\phi$ və ya $\phi=4$ olar.

Doğrudan da, belə bir sistemin tarazlıq halında maye, buz, kristallik duz və buxar olmaqla dörd faza mövcuddur.

Ümumi halda (12.27) tənliyi ilə ifadə olunan Gibbsin fazalar qaydasını sözlə belə ifadə etmək olar.

Heterogen tarazlıqda olan sistemin sərbəstlik dərəcəsi bərabərdir: müstəqil komponentlərin sayı çıxılısın fazalar sayı, üstəgəl sistemin halına təsir edən xarici amillərin sayı.

Göründüyü kimi, Gibbsin fazalar qaydası faza tarazlığının əsas qanunudur.

§ 49. HAL DİAQRAMLARI. BİRKOMPONENTLİ SİSTEMLƏR

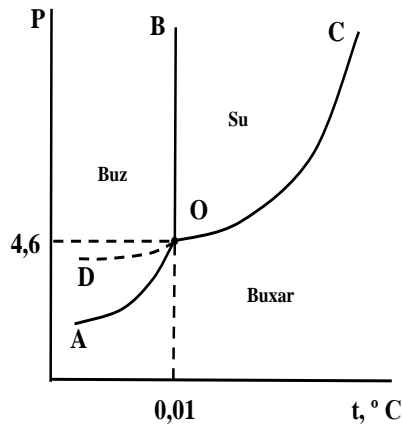
Sistemin xassələrilə tərkibi arasındakı asılıığı ifadə edən əyrilərdən ibarət həndəsi qurmalara hal diaqramları deyilir. Sistemin tam hal diaqramını qurmaq üçün hal tənliyinə daxil olan bütün parametrlər (p , V , T , c) asılılıq əyrilərində iştirak etməlidir, bu isə mürəkkəb xarakter daşıyır. Ona görə də, adətən, üç ölçmədən ibarət diaqram qurulur.

Komponentlər sayını və qurulmuş diaqram əsasında məlum olan fazalar sayını bilərək, Gibbsin fazalar qaydasına əsasən sistemin sərbəstlik dərəcəsinə hesablamaq olar. Məsələn, birkomponentli sistemlərin tarazlıq halı üçün fazalar qaydası belə olur:

$$c = 3 - \phi \quad (12.32)$$

(12.30) ifadəsindən görünür ki, birkomponentli sistemin tarazlıq halında üçdən artıq faza mövcud ola bilməz. Birfazlı sistem üçün $c=2$, ikifazlı üçün $c=1$ və üçfazlı sistem üçün $c=0$ olur.

Birkomponentli sistem kimi suyun hal diaqramını araşdıraraq. Təzyiqin kiçik qiymətlərində suyun hal diaqramının sxematik forması şəkil 33-də göstərilmişdir.



Şəkil 33. Kiçik təzyiqlərdə suyun hal diaqramı

Burada iki dəyişən parametr kimi təzyiqlə temperatur götürülür. Şəkildə göstərilən OA əyrisi doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir və iki faza (bərk və qaz) sərhəddində yerləşir. OB suyun donma temperaturunun xarici təzyiqdən asılılığını və OC maye suyun donmuş buxar təzyiqinin temperaturdan ifadə edir. Həmin üç əyri diaqram sahəsini üç yerə bölür və hər bir sahə suyun bir aqrekat halına uyğun gəlir. Əyrilərdən hər biri iki fazanın tarazlıq halına uyğundur. OA-sublimasiya əyrisi, OB-ərimə əyrisi və OC-qaynama əyrisi adlanır. O nöqtəsi üçlü nöqtə adlanır. Bu nöqtədə sistem bir-birilə tarazlıqda olan üç fazadan ibarət olur.

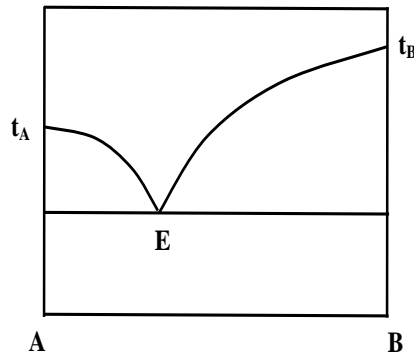
§ 50. İKİKOMPONENTLİ SİSTEMİN HAL DİAQRAMLARI

Birkomponentli sistemlərdən fərqli olaraq ikikomponentli sistemlər üçün fazalar qaydasını belə yazıla bilər:

$$C = k - \phi + 1 \quad (12.33)$$

Tənliyə daxil olan 1 rəqəmi temperaturu göstərir. Diaqramda təzyiq iştirak etmir.

Fərz edək ki, sistemi əmələ gətirən iki A və B komponentləri maye halda bir-birində istənilən nisbətdə həll olur, bərk halda isə həll olunmur. Təmiz A komponentinin ərimə temperaturu t_A , B-nin ərimə temperaturu isə t_B -dir. Belə bir sistemin kristallaşma temperaturunun tərkibdən asılılıq diaqramı şəkil 34-da göstərilmişdir.



Şəkil 34. İkikomponentli sistemin hal diaqramı

Göründüyü kimi, B-komponentinin A-dakı durulaşmış məhlulunun başlanğıc kristallaşma temperaturu t_A -dan aşağıdır. Soyuma zamanı A-komponentinin kristallaşma temperaturunun tərkibindən asılılığı t_{AE} əyrisi ilə, B-komponentinin başlanğıc kristallaşma temperaturunun tərkibdən asılılığı isə t_{BE} əyrisi ilə ifadə olunur. Başlanğıc kristallaşma temperaturunun tərkibindən asılılığına uyğun gələn həmin t_{AE} və t_{BE}

əyrilərinə likvidus xətləri deyilir. Göründüyü kimi, belə bir sistemin tərkib-xassə diaqramı hər hansı E nöqtəsində kəşifən iki likvidus əyrilərindən ibarətdir.

Likvidus əyrilərinin kəşifmə nöqtəsi olan E-yə evtektik nöqtə deyilir. Evtektik nöqtəyə uyğun gələn temperatura evtektik temperatur və tərkibə isə evtektik tərkib deyilir. Evtektik tərkib xarakterinə görə bir-cinsli olmayıb hər iki komponentin xırda kristallarından və maye ərintidən ibarətdir.

Suallar və çalışmalar

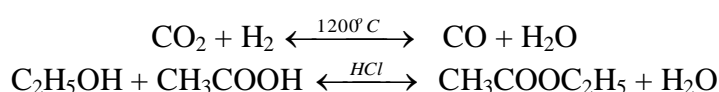
1. Məhlul nəyə deyilir?
2. Məhlullar haqqında fiziki və kimyəvi nəzəriyyənin mahiyyəti nədən ibarətdir?
3. Həllolma prosesi hal-hazırdakı nəzəriyyələrə görə necə izah edilir?
4. Solvatlaşma və hidratlaşmanın mahiyyətini izah edin.
5. Krioskopik sabit ilə ebulioskopik sabit arasında olan fərqi misallarla izah edin.
6. Məhlulların donma və qaynama temperaturu nədən asılı olaraq dəyişir və bu haqda hansı qanun vardır. Onu ifadə edin.
7. Donma və qaynama temperaturuna görə maddənin molekulyar kütləsi hansı düsturla təyin edilir?
8. Məhlulların doymuş buxar təzyiqi haqqında Raul qanunu necə ifadə olunur?
9. 100 q suda 2,74 q qamış şəkəri olan məhlul $-0,149^{\circ}\text{C}$ -də donur. Qamış şəkərinin molekulyar kütləsini tapın.
10. 25 q suda 0,1 q karbamid həlləndirilmiş məhlul $-0,124^{\circ}\text{C}$ -də donur. Karbamidin molekulyar kütləsini tapın.
11. Qliserinin suda 1%-li məhlulu neçə dərəcədə donur?

XIII FƏSİL

KİMYƏVİ TARAZLIQ

§ 51. KÜTLƏLƏRİN TƏSİRİ QANUNU

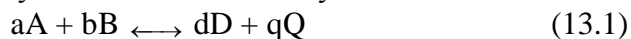
XIX əsrin ortalarında müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti dönərdir. Həmin reaksiyaların sürəti və istiqaməti reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığından və xarici şəraitdən asılı olur. Məsələn, aşağıdakı reaksiyalar dönər olub, sürətləri götürülən maddələrin qatılığından asılı olur.



Reaksiyaya girən maddələrin miqdarı çox olarsa, reaksiya soldan sağa, reaksiyada alınan maddələrin miqdarı çox olarsa reaksiya sağdan sola gedər.

Reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığı kütlələrin təsiri qanunu adı ilə məlumdur. Həmin qanunu 1867-ci ildə İsveç alimləri Quldberq və Vaage aşkar etmiş və göstərmişlər ki, kimyəvi reaksiyaların sürəti reaksiyaya girən maddələrin molyar qatılıqları hasilinə düz mütənasibdir.

İxtiyari dönər reaksiyanı ümumi halda belə yazmaq olar:



Burada: a , b , d , q – stexiometrik əmsallar olub, uyğun maddələrin mollarının miqdarıdır.

Kütlələrin təsiri qanununa görə, düzünə reaksiyalarda sürəti A və B maddələrinin qatılığı ilə mütənasib olduğundan

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (13.2)$$

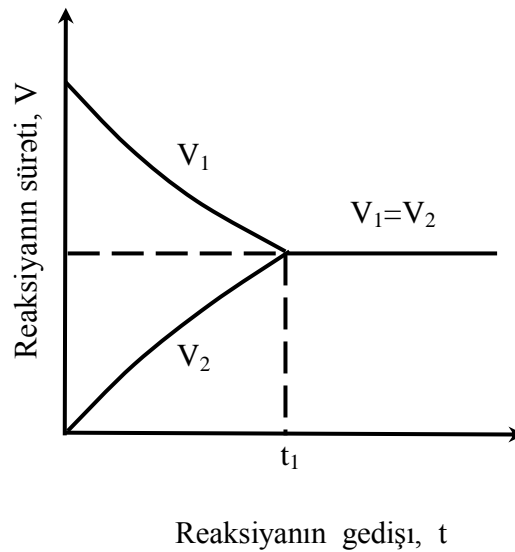
Burada: k_1 – düzünə gedən reaksiyanın sürət sabiti, C_A və C_B – isə A və B maddələrinin qatılığıdır.

Həmçinin, əksinə gedən reaksiyanın sürəti D və Q maddələrin qatılığı ilə mütənasib olduğundan

$$V_2 = k_2 C_D^d \cdot C_Q^q \quad (13.3)$$

Burada: k_2 – əksinə gedən reaksiyanın sürət sabiti olub, vahid qatılığa uyğun gələn reaksiya sürətini göstərir.

Reaksiyanın gedişində ilkin maddələrin qatılığı azalır və ona görə düzünə gedən reaksiyanın sürəti də azalır. Eyni zamanda, reaksiya məhsullarının qatılığı artır və əksinə reaksiyanın sürəti artır (şəkil 35).



Şəkil 35. Reaksiya sürətinin zamandan asılılığı

Həmin proses davam edərkən zamanın müəyyən anında elə bir hal yaranır ki, düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürəti bərabər olur. Qrafik olaraq həmin asılılıq göstərilmişdir. Bu ayrılərin kəsişdiyi nöqtə tarazlıq halını xarakterizə edir. Həmin nöqtədə sürətlər bərabərləşir:

$$V_1 = V_2 \quad (13.4)$$

Sistemin belə halına kimyəvi tarazlıq və (13.4) şərtinə isə tarazlıq şərti deyilir.

(13.2) və (13.3) ifadələrini (13.4) şərtində nəzərə alsaq:

$$K_1 C_A^a \cdot C_B^b = K_2 C_D^d \cdot C_Q^q$$

Yaxud

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_D^d \cdot C_Q^q}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (13.5)$$

Burada: K_c – maye fazada gedən reaksiyanın tarazlıq sabitidir.

Əgər reaksiya qaz fazasında gedərsə

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_Q^q}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (13.6)$$

Burada: K_p –qaz fazadakı tarazlıq sabitidir.

(13.5) və (13.6) tənliklərinə kütlələrin təsiri qanununun analitik ifadəsi deyilir. Həmin tənliklərdən görünür ki, tarazlıq sabitləri K_c və K_p reaksiyaya girən maddələrlə reaksiyadan alınan məhsulların tarazlıq qatılıqlarının və ya tarazlıq təzyiqlərinin nisbətində bərabərdir. Tarazlıq sabitləri qatılıq və ya təzyiqdən asılı olmayıb, ancaq temperaturdan asılı olur.

K_c və K_p arasındakı əlaqəni Klapeyron-Mendeleyev tənliyindən çıxaraq:

$$P = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT = CRT \quad (13.7)$$

Bu ifadəni (11.6) tənliyində nəzərə alsaq:

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

$$K_c = K_p \cdot RT^{(d+q-a-b)} \quad (13.8)$$

(13.8) tənliyi o zaman ödənilir ki, $d+q=a+b$ olsun.

(13.5) və (13.6) tənlikləri homogen sistemlərin tarazlıq sabitlərinin ifadəsidir.

İki və daha çox fazanın iştirakı ilə baş verən reaksiya zamanı yaranan tarazlığa heterogen kimyəvi tarazlıq deyilir. Heterogen sistemlərdə komponentlərin bəziləri maye və ya bərk halda olur.

Məsələn, deyək ki, heterogen sistemdə hər hansı A komponenti bərk haldadır. Onda

$$P_A = P_A^0$$

P_A^0 – A komponentinin qaz fazadakı doymuş buxar təzyiqidir. Bunu

(13.6) tənliyində yerinə yazsaq:

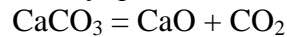
$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_Q^q}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (13.9)$$

$T = \text{const}$ şəraitində $P_A^0 = \text{const}$ olduğundan onu sol tərəfə keçirə bilərik:

$$K_p \cdot P_A^0 = K_p^1 = \frac{P_D^d \cdot P_Q^q}{P_B^b} \quad (13.10)$$

Burada: K_p^1 - heterogen sistemin tarazlıq sabitidir.

Heterogen sistemlərin tarazlıq sabitini hesabladıqda ancaq qaz halında olan komponentlərin təzyiqi nəzərə alınır. Məsələn:



$$K_p^1 = P_{\text{CO}_2}$$

§ 52. KİMYƏVİ REAKSIYANIN İZOTERM TƏNLIYI

Sistemin izobar potensialı onu təşkil edən ayrı-ayrı komponentlərin izobar potensiallarının cəbri cəminə bərabər olduğundan belə yazıla bilər:

$$G = \sum n_i G_i \quad (13.11)$$

Burada: G_i – i -ci komponentin 1 q molunun izobar potensialı;
 n -isə i -ci komponentin qram mollarının miqdarıdır.
 Digər tərəfdən sabit T və P şəraitində

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln P_i \quad (13.12)$$

Burada: G_i^0 – standart izobar potensialı:

P_i – komponentlərin tarazlıq təzyiqidir.

(13.12) ifadəsini (13.11) tənliyində yerinə yazsaq;

$$G = \sum n_i G_i^0 + RT \sum n_i \ln P_i \quad (13.13)$$

İzobar potensialın dəyişməsi ilkin və son halların fərqinə bərabər olduğundan (13.13)-ü belə yazıla bilər.

$$\Delta G = \left(\sum n_i G_i^0 \right)_{\text{son}} - \left(\sum n_i G_i^0 \right)_{\text{ilk}} + \left(RT \sum n_i \ln P_i \right)_{\text{son}} - \left(RT \sum n_i \ln P_i \right)_{\text{ilk}}$$

Buradan,

$$\Delta G = \Delta G_i^0 + \left(RT \sum n_i \ln P_i \right)_{\text{son}} - \left(RT \sum n_i \ln P_i \right)_{\text{ilk}} \quad (13.14)$$

Tarazlıq halında $\Delta G = 0$ olduğundan (13.14) tənliyinə əsasən

$$\Delta G_i^0 = - RT \left[\left(\sum n_i \ln P_i \right)_{\text{son}} - \left(\sum n_i \ln P_i \right)_{\text{ilk}} \right],$$

Yaxud,
$$\Delta G_i^0 = - RT \ln K_p \quad (13.15)$$

Burada: K_p – tarazlıq sabitidir.

Qeyri-tarazlıq halındakı parsial təzyiqi P_i^1 –ilə (13.15) və (13.14)

tənliyində nəzərə alsaq:

$$\Delta G = RT \left[\left(\sum n_i \ln P_i^1 \right)_{\text{son}} - \left(\sum n_i \ln P_i^1 \right)_{\text{ilk}} \right] \quad (13.16)$$

$aA + bB \leftrightarrow dD + qQ$ reaksiyası üçün

(13.16) tənliyini belə yazıla bilər.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^d \cdot P_Q^q}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (13.17)$$

Buradan aktivliyə keçək,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_D^d \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (13.18)$$

Analoji olaraq izoxor potensialın dəyişməsi üçün yaza bilərik:

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{c_D^d \cdot c_Q^q}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (13.19)$$

(13.18) və (13.19) tənliklərinə reaksiyanın izoterm və ya Vant-Hoff tənlikləri deyilir.

Əgər ΔF və ya ΔG mənfi olarsa, reaksiya soldan sağa, müsbət olarsa onun əksinə gedər.

§ 53. REAKSIYANIN İZOXOR VƏ İZOBAR TƏNLİKLƏRİ

Kimyəvi yaxınlıq qanunu belədir:

$$\Delta F = - RT \ln K_V \quad (13.20)$$

Gibbs-Helmholts tənliyi isə belədir:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{d(\Delta F)}{dT} \right]_V \quad (13.21)$$

(13.20) tənliyini T-yə görə diferensiallasaq:

$$\frac{d(\Delta F)}{dT} = - R \ln K_V - RT \frac{d \ln K_V}{dT} \quad (13.22)$$

(13.20) və (13.22) tənliklərini (13.21)-də nəzərə alsaq:

$$-RT \ln K_V = \Delta U - RT \ln K_V - RT^2 \frac{d \ln K_V}{dT}$$

Buradan da

$$\frac{d \ln K_V}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = - \frac{Q_V}{RT^2} \quad (13.23)$$

(13.23) tənliyinə reaksiyanın *izoxor tənliyi* deyilir.

Sabit təzyiqdə (13.23) tənliyini belə yazıla bilər:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (13.24)$$

(13.23) və (13.24) tənliklərindən görünür ki, endotermik reaksiyalar üçün

$Q_V < 0$ və $Q_P < 0$ olur. Ona görə də, $\frac{d\ln K_V}{dT} > 0$ və $\frac{d\ln K_P}{dT} > 0$ alınır.

Endotermik reaksiyalar zamanı temperatur artdıqda K_V və K_P - də artır.

Ekzotermik reaksiyalar üçün $Q_V > 0$ və $Q_P > 0$ olur. Onda $\frac{d\ln K_V}{dT} <$

0 və $\frac{d\ln K_P}{dT} < 0$ alınır.

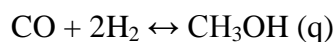
Yəni, ekzotermik reaksiyalar üçün temperaturun artması ilə K_V və K_P azalır.

(13.23) və (13.24) tənlikləri 1885-ci ildə Hollandiya alimi Vant-Hoff tərəfindən verilmiş və tarazlıq sabitlərinin temperaturdan asılılığını ifadə edir.

Suallar və çalışmalar

1. Kimyəvi tarazlığın yaranma şərtlərini göstərin.
2. Kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabiti necə ifadə olunur? K_P , K_C və K_V arasındakı əlaqəni göstərin.
3. Tarazlıq sabitinin qiymətinə əsasən məhsulun çıxımını necə müəyyən etmək olar?
4. Kimyəvi tarazlığa temperatur və təzyiqin təsirini xarakterizə edin.
5. Dönər heterogen kimyəvi reaksiyalarda tarazlıq sabiti necə hesablanır?

Məsələ 1. Standart şəraitdə



reaksiyalarda tarazlıq sabiti necə hesablanır.

Lazımi məlumatları sorğu kitabından götürün.

Həlli: sorğu kitabından reaksiyada iştirak edən maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyalarının və standart entropiyalarının qiymətini tapırıq.

$$\Delta H_{f,298}^\circ (\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298}^\circ (\text{CO}) = 197,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2) = 0$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2) = 130,6 \text{ c/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) = -201,2 \text{ kc/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) = 239,7 \text{ c/mol}\cdot\text{K}$$

Standart şəraitdə reaksiyanın entalpiya və entropiya dəyişikliyi hesablayaq.

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^{\circ} &= \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CO}) - 2 \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2) = \\ &= -201,2 - (-110,5) - 2 \cdot 0 = -90,7 \text{ kc} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{r,298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) - S_{298}^{\circ} (\text{CO}) - 2 S_{298}^{\circ} (\text{H}_2) = 239,7 - 197,4 - 2 \cdot 130,6 = \\ &= -218,9 \text{ c/k} \end{aligned}$$

Reaksiyanın standart Gibbs enerjisinin dəyişməsini hesablayaq

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

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = -90,7 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-218,9) = -25468 \text{ c} = -25,468 \text{ kc}$$

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

$$\text{Tənliyindən } \ln K_p = \frac{\Delta G^0}{2.303 \cdot RT} = \frac{25468}{2.303 \cdot 831 \cdot 298} = 4.47$$

$$K_p = 2,95 \cdot 10^4$$

Məsələ 2. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{q})$ reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin temperatur asılılığının

$$\ln K_p = -\frac{4984}{T} + 12,04 \quad (K_p = \text{atm}^{-1})$$

olduğunu bilərək, bu reaksiya zamanı standart entalpiya dəyişikliyi hesablayın.

Həlli: Entalpiya dəyişikliyi kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyindən hesablanı bilər. Bunun üçün $\frac{d \ln K_p}{dT}$ kəmiyyəti məlum olmalıdır.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d}{dT} \left[2,303 \left(-\frac{4984}{T} + 12,04 \right) \right] = \frac{2.303 \cdot 4984}{T^2}$$

Kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyinə görə

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Sonuncu tənlikdən

$$\Delta H^0 = R \cdot 2,303 \cdot 4984 = 8,31 \cdot 2,303 \cdot 4984 = 95380 \text{ c} = 95,38 \text{ kc}$$

$$\Delta H^0 = 95,38 \text{ kJ}$$

Məsələ 3. $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ reaksiyası üçün 1000K temperaturda $K_p = 4,033 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. Reaksiyanın orta istilik effektinin $\Delta H^0 = 561,3 \text{ kJ}$ olduğunu bilərək 2000K temperaturda bu reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablayın.

Həlli: Kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyinə görə

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

$\Delta H = \text{const}$ olduğunu nəzərə alıb bu tənliyi $T_1 - T_2$ temperatur intervalında inteqrallasaq, onda

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Qiyətləri yerinə qoysaq

$$\begin{aligned} \ln K_{p2} &= \ln 4,033 \cdot 10^{-6} + \frac{561,3 \cdot 1000 \cdot (2000 - 1000)}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 1000 \cdot 2000} = \\ &= -16 + 0,6056 + 14,665 = -0,7294 \end{aligned}$$

$$\text{Onda } K_p = 0,186 \text{ Pa}$$

XIV FƏSİL

KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ

§ 54. KİMYƏVİ REAKSİYANIN KİNETİKASI

Kimyəvi reaksiyanın kinetikasi dedikdə reaksiya sürətinin, reaksiya sürətinin müxtəlif amillərdən asılı olaraq necə dəyişməsinin, və nəhayət, reaksiya mexanizminin öyrənilməsi başa düşülür.

Reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığı kütlələrin təsiri qanunu və katalizator iştirakından asılılığı isə homogen və heterogen katalizin qanunları ilə ifadə olunur.

Reaksiyaya girən maddələrin qatılığının (C) vahid zamanda dəyişməsinə reaksiyanın sürəti deyilir.

Adi halda, reaksiyanın sürəti xarici şəraitin sabit qiymətində sabit qalmayıb, zaman keçdikcə azalır. Belə ki, reaksiya zamanı götürülən ilkin maddələrin qatılıqları azalır və reaksiya məhsullarının qatılıqları isə artır.

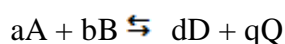
$t_2 - t_1$ zamanı intervalında qatılığın dəyişməsi $C_2 - C_1$ olarsa, reaksiyanın orta sürəti V aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (14.1)$$

Zaman intervalının dəyişməsi Δt çox kiçik olarsa (14.1), əsasən reaksiyanın həqiqi sürətini belə yazmaqla:

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (14.2)$$

Fərz edək ki, belə bir dönər reaksiya baş verir.



Kütlələrin təsiri qanununa əsasən düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətləri üçün belə yazmaq olar.

$$V_1 = -\frac{dC}{-dt} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (14.3)$$

$$V_2 = -\frac{dC}{-dt} = k_2 \cdot C_D^d \cdot C_Q^q \quad (14.4)$$

Buradakı mütənasiblik əmsalı k_1 və k_2 hər bir reaksiya üçün sabit temperaturda sabit qiymətə malik olur və reaksiyanın sürət sabiti adlanır.

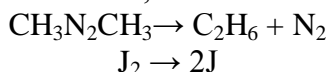
Vahid qatılığa uyğun gələn reaksiya sürətinə sürət sabiti deyilir.

Reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqlarını reaksiyanın sürətilə əlaqələndirən (14.3) və (14.4) tənliklərinə reaksiyanın kinetik tənlikləri deyilir.

Kinetik tənliklərdəki qatılıqların cəminə reaksiyanın tərtibi deyilir. Məsələn, göstərilən tənliklərdə düzünə reaksiyanın ümumi tərtibi a+b cəminə, əksinə reaksiyanın ümumi tərtibi isə d+q cəminə bərabərdir. Əksər reaksiyaların tərtibi ya bir və yaxud iki olur.

Kimyəvi kinetikada reaksiyaların tərtibi ilə yanaşı molekulyarlıq anlayışından da istifadə olunur. Reaksiyanın molekulyarlığı dedikdə, eyni vaxtda kimyəvi dəyişikliyə uğrayan molekulların sayı nəzərdə tutulur. Bu baxımdan, reaksiyalar ümumi halda bir molekulyar (monomolekulyar), ikimolekulyar (bimolekulyar) və üç molekulyar (trimolekulyar) olur.

Bir molekulun parçalanması, izomerləşmə və sairə monomolekulyar reaksiyalara aiddir. Məsələn,

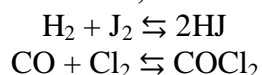


Monomolekulyar reaksiyaların kinetik tənliyi ümumi halda belə yazılır:

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = kC \quad (14.5)$$

Burada: C – götürülən maddələrin qatılıqlarıdır.

İki eyni və ya müxtəlif molekulların qarşılıqlı təsiri ilə yaranan reaksiyalar bimolekulyardır. Məsələn,



Bimolekulyar reaksiyaların kinetik tənliyini belə yaza bilərik:

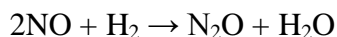
$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = kC_1C_2 \quad (14.6)$$

Burada: C₁ və C₂ ilkin maddələrin qatılığıdır.

Xüsusi halda C₁=C₂ olduqda (14.6) tənliyini aşağıdakı kimi yaza bilərik .

$$V = - \frac{dC}{dt} = k C_1^2 \quad (14.7)$$

Üç eyni və ya müxtəlif molekulların qarşılıqlı təsiri ilə yaranan reaksiyalar üç molekulyardır. Məsələn,



Üç molekulyar reaksiyaların kinetik tənliyi ümumi halda belə yazılır:

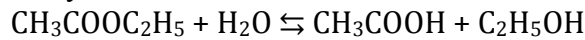
$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = kC_1C_2C_3 \quad (14.8)$$

Burada: C_1 , C_2 və C_3 ilkin maddələrin qatılığıdır.
Xüsusi halda $C_1=C_2 = C_3$ olduqda (14.8) tənliyini aşağıdakı kimi yazsaq bilərik .

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = -k C_1^3 \quad (14.9)$$

Tənliklərin müqayisəsindən görünür ki, monomolekulyar reaksiyalar birtərtibli, bimolekulyar reaksiyalar ikitərtibli üçmolekulyar reaksiyalar üçtərtibli olur.

Lakin təcrübədə müəyyən edilmişdir ki, reaksiyaların molekulyarlığı heç də həmişə onun tərtibi ilə eyni olmur. Məsələn, aşağıdakı reaksiya bimolekulyar olub birtərtibli olur.



Ona görə ki,

$$V = -\frac{dC}{dt} = k C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \text{ olur.}$$

Yalnız stexiometrik tənliyə tamamilə uyğun olaraq baş verən birmərhələli reaksiyaların molekulyarlığı ilə tərtibi eyni olur.

§ 55. BİTƏRTİBLİ REAKSIYALAR

Birtərtibli reaksiyaların tənliyi (14.5)-ə əsasən belə yazılır:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC \text{ və } -\frac{dC}{C} = k \cdot dt \quad (14.10)$$

(14.10) tənliyini inteqrallasaq

$$\ln C = -kt + B \quad (14.11)$$

$t=0$ olduqda $C=C_0$ və inteqral sabiti $B=\ln C_0$ olur. B -nin bu qiymətini (14.11) tənliyində yerinə yazsaq və qruplaşma aparsaq :

$$\ln C - \ln C_0 = -kt \text{ və ya } C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (14.12)$$

(14.12) tənliyindən k -ni təyin etsək

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (14.13)$$

(14.13) ifadəsi birtərtibli reaksiyaların kinetik tənliyidir. Burada C_0 – götürülən maddənin ilkin qatılığıdır, t zamandan sonrakı qatılığı C ilə işarə etsək, onda t müddətində reaksiyaya girən maddənin qatılığı $x=C_0 - C$ və ya $C=C_0 - x$ olar. C -nin bu qiymətini (14.13)-də yerinə yazsaq:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} ; k = \frac{2.3}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (14.14)$$

(14.13) və (14.14) tənliklərindən alınır ki, birtərtibli reaksiyaların sürət sabitinin ölçüsü t^{-1} –dir.

Birtərtibli reaksiyaların sürətini xarakterizə etmək üçün yarımparçalanma dövründən (τ) istifadə olunur.

Götürülmüş ilkin maddənin yarısının reaksiyaya girmə müddətinə yarımparçalanma dövrü deyilir.

$C = \frac{C_0}{2}$ nisbətini (14.14)-də yerinə yazsaq:

$$K = \frac{\ln 2}{\tau} \quad \text{və ya} \quad \tau = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (14.15)$$

Burada: τ - yarımparçalanma dövrüdür.

$\ln 2 = 0,6932$ olduğunu (14.15) -də yerinə yazsaq:

$$\tau = 0,6932/k \quad (14.16)$$

§ 56. İKİTƏRTİBLİ REAKSİYALAR

İkitərtibli reaksiyaların kinetik tənliyi (14.6) ifadəsinə əsasən belə yazılır:

$$V = - \frac{dC}{dt} = k c_1 c_2 \quad \text{və ya} \quad - \frac{dC}{dt} = k \cdot c^2 \quad (14.17)$$

(14.17) tənliyində qruplaşma aparıb inteqrallasaq :

$$\frac{1}{c} = k t + B \quad (14.18)$$

$t = 0$ qiymətində inteqral sabiti $B = \frac{1}{c_0}$ olur.

$$\text{Onda} \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k t \quad \text{və ya} \quad k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \quad (14.19)$$

Burada qatılığın azalmasını nəzərə alsaq:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{C_0 \cdot (C_0 - x)} \quad (14.20)$$

(14.20) ifadəsi ikitərtibli reaksiyaların kinetik tənliyidir. Buradan alınır ki, ikitərtibli reaksiyaların sürət sabitinin ölçüsü (l/mol·saat)-dır.

İkitərtibli reaksiyaların yarımparçalanma dövrü reaksiyada iştirak edən maddələrin ilkin qatılığından asılı olub, belə ifadə olunur:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (14.21)$$

Burada: τ - ikitərtibli reaksiyaların yarımparçalanma dövrüdür.

§ 57. REAKSIYA TƏRTİBİNİN TƏYİNİ ÜSULLARI

Reaksiyanın tərtibi xüsusi və ümumi olmaqla iki yerə bölünür. Reaksiyada iştirak edən maddələrin hər birinin qatılığının dəyişməsinə görə təyin tərtibi xüsusi, bunların cəminə isə reaksiyaların ümumi tərtibi deyilir.

Reaksiyaların xüsusi tərtibini aşağıdakı üsullarla təyin etmək olar:

1. Qrafik üsul. Bu üsulla tərtibi təyin etmək üçün qatılıq və zaman arasındakı asılılıq qrafikəri qurulur. Bunlardan hansının düz xətt verdiyi müəyyənləşdirilir.

Birtərtibli reaksiyalarda həmin asılılıq $\lg C = f(t)$, ikitərtibli reaksiyalarda $\lg C = f(t)$ və üçtərtibli reaksiyalarda $\lg C = f(t)$ asılılıqları düz xətlər verməlidir.

2. Yerinə yazmaq üsulu. Reaksiya məhsullarından birinin qatılığı müxtəlif vaxtlarda təyin edilir və alınan nəticələr sıfır, bir, iki və s. tərtibli reaksiyaların kinetik tənliklərində yazılaraq reaksiyaların sürət sabiti tapılır. Reaksiyanın sürət sabitinin dəyişməz qiymət aldığı tənliyə əsasən reaksiyanın tərtibi müəyyən edilir.
3. Yarımparçalanma dövrünə əsaslanan üsul. Bu üsulla reaksiyanın tərtibini təyin etmək üçün reaksiyada iştirak edən maddələrdən birinin ilkin qatılığının iki müxtəlif qiymətlərində C_{01} və C_{02} yarımparçalanma dövrləri τ_1 və τ_2 tapılır.

$$\tau_1 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot C_{01}^{n-1}} \quad \text{və} \quad \tau_2 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot C_{02}^{n-1}}$$

Həmin tənliklərin nisbəti:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}}\right)^{n-1}$$

Buradan reaksiyanın tərtibini tapsaq:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{C_{02}}{C_{01}}} + 1 \quad \text{olar.}$$

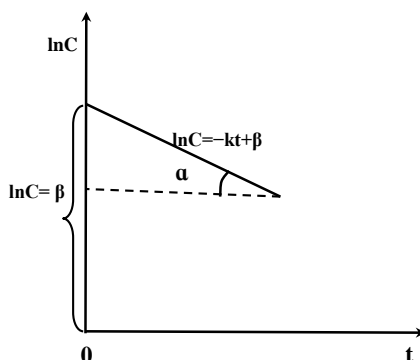
4. İzoləetmə üsulu. Bu üsulla reaksiyanın tərtibini təyin etmək üçün, reaksiyada iştirak edən maddələrin ayrılıqda hər birinin reaksiya sürətinə təsiri öyrənilir. Bunun üçün tədqiq olunan yalnız bir maddədən başqa qalan bütün maddələrin qatılıqları xeyli miqdarda

götürülür və reaksiyanın gedişində onların qatılığının dəyişməsi kiçik olduğundan nəzərə alınmır. Sonra reaksiyada iştirak edən digər maddələr üçün də bu əməliyyat aparılır və yuxarıda göstərilən üsullardan birinin vasitəsilə reaksiyanın xüsusi tərtibi təyin olunur. Xüsusi tərtibin cəmi reaksiyanın ümumi tərtibini verir.

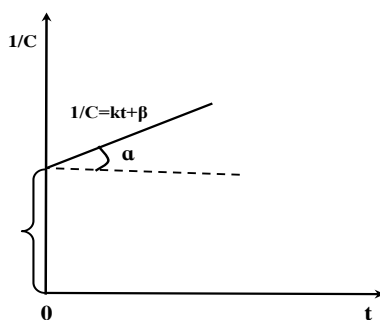
§ 58. REAKSİYALARIN SÜRƏT SABİTİNİN TƏYİNİ

Reaksiyaların sürət sabitini təyin etmək üçün çox vaxt qrafik üsuldən istifadə olunur. Belə ki, birtərtibli reaksiyanın sürətini təyin etmək üçün absis oxunda zaman t və ordinat oxunda qatılığın loqarifması $\ln C$ götürülərək $t \approx \ln C$ asılılığı qurulur (şəkil 38). Həmin asılılıq (14.11) tənliyinə əsasən düz xətt verir. Düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça inteqral sabitinə və düz xəttin bucaq əmsalı $\operatorname{tg} \alpha$ reaksiyaların sürət sabitinə k bərabər olur, yəni $B = \ln C_0$ və $\operatorname{tg} \alpha = k$ olur.

İkitərtibli reaksiyaların sürət sabitinin təyin etmək üçün $\frac{1}{C} \approx t$ asılılığı qurulur (şəkil 36). Bu halda (14.18) tənliyinə uyğun olaraq düz xətt alınır.



Şəkil 36. Qatılığın loqarifması ilə zaman arasındakı asılılıq



Şəkil 37. Qatılığın tərs qiyməti ilə zaman arasındakı asılılıq

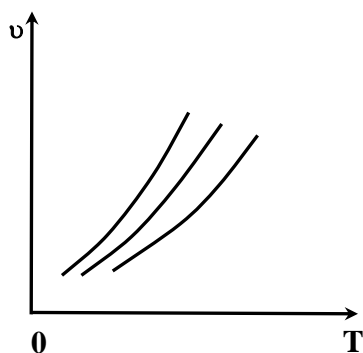
$$B = \frac{1}{c_0} \text{ və } k = \operatorname{tg} \alpha \text{ olur.}$$

Burada: $\operatorname{tg} \alpha$ - düz xəttin bucaq əmsəlidir.

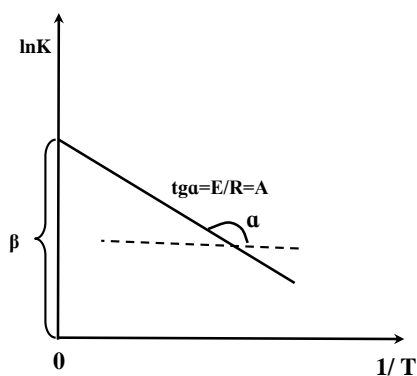
§ 59. REAKSİYALARIN SÜRƏTİNƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ. AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİ

Təcrübədə müəyyən edilmişdir ki, temperatur artdıqca kimyəvi reaksiyaların sürəti də artır. Vant-Hoff qaydasına görə temperaturun 10°C artması ilə homogen reaksiyaların sürəti 2-4 dəfə artır. Bəzi reaksiyaların sürəti temperaturdan daha kəskin asılı olur. Məsələn, 300°C -də $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyasının sürəti ölçülməz dərəcədə kiçik olduğu halda 700°C -də həmin reaksiya çox böyük sürətlə, partlayış şəklində baş verir.

Reaksiyaların sürətinin temperaturdan asılılığı ümumi halda şəkil 38-də göstərilən əyrilərlə ifadə olunur.



Şəkil 38. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı



Şəkil 39. Reaksiya sürət sabitinin loqarifmasının mütləq temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

Arrhenius 1889-cu ildə təcrübi olaraq müəyyən etmişdir ki, reaksiya sürət sabitinin loqarifmasının mütləq temperaturun tərs qiymətindən asılılığı xətti olub (şəkil 39) aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \quad (14.22)$$

Burada: A və B verilən reaksiyanı xarakterizə edən xüsusi sabit kəmiyyətlərdir.

(14.22) ifadəsini kimyəvi reaksiyaların izoxor tənliyindən də çıxarmaq olar:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = -\frac{Q}{RT^2} \quad (14.23)$$

Burada tarazlıq sabiti k əvəzinə düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürət sabitinin nisbətini $k = \frac{k_1}{k_2}$ yazsaq

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad (14.24)$$

Reaksiyanın istilik effekti Q iki enerji hasilinin fərqinə $\bar{Q} = E_2 - E_1$ bərabər olduğundan (14.24) tənliyini belə yazıla bilər:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad (14.25)$$

(14.25)-i düzünə və əksinə gedən reaksiyalara uyğun olaraq iki tənlik şəklində yazmaq olar:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad \text{və} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad (14.26)$$

(14.26) tənliklərini ümumi halda aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + C \quad (14.27)$$

C=0 qəbul edərək (14.27)-ni inteqrallasaq:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B \quad (14.28)$$

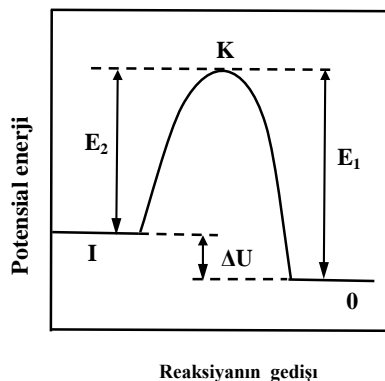
(14.22) və (14.28) tənliklərinin müqayisəsindən alınır ki:

$$A = -\frac{E}{R} \quad (14.29)$$

E – kəmiyyəti aktivləşmə enerjisi adlanır.

(14.27) və (14.28) tənliklərindən görünür ki, aktivləşmə enerjisi böyük olan reaksiyalarda sürət sabiti və reaksiya sürəti temperaturdan daha kəskin asılı olur. Aktivləşmə enerjisi az olan reaksiyalarda isə reaksiyanın sürəti temperaturdan az asılı olur.

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinəndən məlumdur ki, sonlu sürətli baş verən reaksiyalarda molekulların az hissəsi effektiv toqquşmalarda olur. Effektiv toqquşmalar isə elə molekullar arasında olur ki, onların daxili enerji ehtiyatı sistemdəki bütün molekulların enerji ehtiyatından xeyli böyük olur.



Şəkil 40. Reaksiyanın gedişi

Şəkil 40-da sistemin enerjisinin ekzotermik reaksiyalarda necə dəyişildiyi göstərilmişdir.

Reaksiya ekzotermik olduğundan sistem I enerji səviyyəsindən II aşağı səviyyəsinə keçir.

I və II səviyyələr sistemin ilk və son halların enerjisinə U_1 və U_2 uyğundur. Səviyələrin fərqi isə reaksiyanın istilik effektivinə bərabərdir. K - səviyyəsi effektiv toqquşmada olan molekulların enerji ehtiyatına uyğundur. K ilə I səviyyənin fərqi düzünə, K ilə II səviyyənin fərqi əksinə gedən reaksiyaların aktivləşmə enerjisinə müvafiqdir.

Şəkildən göründüyü kimi, sistem başlanğıc haldan son hala keçərək müəyyən energetik maneəni aşmalıdır. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə görə sistemdə iştirak edən molekullardan çox az hissəsi həmin maneəni aşabilir. Enerjetik maneəni aşabilən molekullara fəal molekullar deyilir.

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə əsasən reaksiyanın sürətini hesablamaq üçün (14.28) tənliyindən istifadə olunur. (14.28) tənliyini loqarifmdən azad etsək:

$$K = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14.30)$$

olur.

Burada $k_0 = \text{const}$

$e^{-\frac{E}{RT}}$ –isə aktivləşmə amilidir.

§ 60. KATALİTİK REAKSİYALAR

Katalizator təsiri ilə sürətini və istiqamətini dəyişən reaksiyalara katalitik reaksiyalar deyilir.

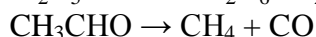
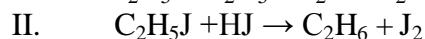
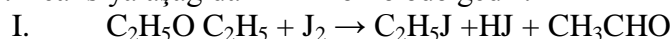
Reaksiyada iştirak edən, reaksiyanın sürətini və istiqamətini dəyişdirə bilən və reaksiyadan sonra özü kimyəvi tərkibcə dəyişməz qalan maddələrə katalizator deyilir. Müəyyən maddələrin təsiri ilə reaksiya sürətinin dəyişməsinə kataliz deyilir.

Reaksiyanın sürətini artıran maddələrə müsbət, azaldan maddələrə isə mənfi katalizatorlar, yaxud inhibitor deyilir.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizator reaksiyanın həm sürətini və həm də istiqamətini kəskin şəkildə dəyişdirə bilər. Məsələn, dietil efirinin pirolizi zamanı reaksiyada katalizator iştirak etməsə metan, etilen, dəm qazı alınır və reaksiya kiçik sürətlə gedir.



Həmin reaksiyada yodun katalizator kimi iştirak etməsi ilə reaksiyanın həm sürəti xeyli artır və həm də istiqaməti (mexanizmi) dəyişir. Reaksiya aşağıdakı iki mərhələdə gedir:



Reaksiyanın gedişində alınan maddələrin tərkibi ilə reaksiya sürətinin artmasına avtokataliz deyilir.

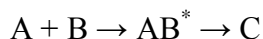
Katalitik reaksiyalar homogen və heterogen olmaqla iki sinfə bölünür. Reaksiyaya girən maddələr katalizatorla eyni fazada olarsa, homogen, müxtəlif fazada olarsa heterogen katalitik reaksiyalar adlanır. Başqa sözlə, homogen katalizdən fərqli olaraq heterogen katalizdə katalizator ayrıca sərbəst faza təşkil edir.

§ 61. HOMOGEN KATALİTİK REAKSİYALAR

Homogen katalizdə katalizatorun təsir mexanizmini izah etmək üçün bir sıra fiziki-kimyəvi nəzəriyyələr verilmişdir. Həmin nəzəriyyələrdən biri də aralıq məhsul nəzəriyyəsidir.

Aralıq məhsul nəzəriyyəsinə görə reaksiyaya girən maddələrdən biri katalizatorla aralıq fəal kompleks əmələ gətirərək reaksiyanın aktivləşmə enerjisini azaldır və nəticədə reaksiyanın sürəti artır.

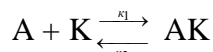
Prosesdə katalizator iştirak etmədikdə reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



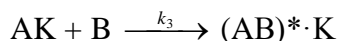
Burada: AB^* fəal kompleksdir.

Katalizator təsir etdikdə reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

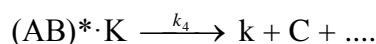
1. Reaksiyaya girən maddələrdən biri K katalizator ilə birləşib, aralıq məhsul əmələ gətirir.



2. Əmələ gəlmiş aralıq məhsul ikinci komponentlə qarşılıqlı təsirdə olaraq fəal kompleks yaradır.



3. Fəal kompleksdən reaksiya məhsulları alınır və katalizator regenerasiya olunur.



Katalitik reaksiyanın aktivləşmə enerjisi E_1 və E_2 qeyri-katalitik reaksiyanın aktivləşmə enerjisindən nisbətən kiçikdir. Yəni, katalizator reaksiyanın aktivləşmə enerjisini xeyli aşağı salır.

§ 62. HETEROGEN KATALİTİK REAKSİYALAR

Heterogen katalizdə reaksiyaya girən maddələrlə katalizator müxtəlif aqreqativ fazalarda olur. Ona görə də, reaksiya fazaların toxunma sərhəddində gedir və prosesin ümumi sürəti diffuziya sürəti ilə təyin olunur.

Səthə diffuziya olunan maddə miqdarı Fik qanunu ilə ifadə olunur.

$$dq = -DS \frac{dC}{dx} \cdot dt \quad (14.31)$$

Burada: dq - dt -zamanda S səthində diffuziya olunan maddə miqdarı; D – diffuziya əmsalı

$\frac{dC}{dx}$ – qatılıq qradientidir.

Fazalar sərhəddində komponentlərin qatılığı C_x və ondan Δx məsafədə $C \cdot \Delta x$ – olarsa - $\frac{dC}{dx} = \frac{C_x - C \cdot \Delta x}{\Delta x}$ olar.

$$dq = DS \frac{C_x - C \cdot \Delta x}{\Delta x} \cdot dt \quad (14.32)$$

(14.32) tənliyinin hər iki tərəfini V həcminə bölüb, qatılıqla ifadə etsək:

$$\frac{dq}{V} = dC = DS \frac{C_x - C \cdot \Delta x}{\Delta x} \cdot dt \quad (14.33)$$

(14.33) tənliyindən diffuziya sürətini tapaq:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{DS}{V} \cdot \frac{C_x - C \cdot \Delta x}{\Delta x} \quad (14.34)$$

Diffuziya əmsalının temperaturdan asılılığı isə Arrhenius tənliyinə görə belə ifadə olunur:

$$D = k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14.35)$$

Burada: k - diffuziya sürət sabiti;

E – diffuziyanın aktivləşmə enerjisidir.

Diffuziyanın aktivləşmə enerjisi 10-20Kc/mol olduğu halda reaksiyanın aktivləşmə enerjisi 80-120Kc/mol olur. Ona görə də - temperaturun artması ilə diffuziya sürəti reaksiya sürətinə nisbətən daha az artır.

Heterogen katalizi izah etmək üçün bir sıra fiziki (adsorbsiya), kimyəvi (aralıq məhsul nəzəriyyəsi), elektron və zəncirvari nəzəriyyələr verilmişdir.

Heterogen katalizin öyrənilməsində aşağıdakı iki müddə əsas yer tutur.

1. Kataliz reaksiyaya girən maddələrin səthə adsorbsiyası ilə əlaqədardır.

2. Reaksiyada, katalizator səthinin çox cüzi hissəsi iştirak edir ki, bu da ayrı-ayrı aktiv mərkəzlərdən ibarətdir.

Müasir dövrdə katalizator səthində olan həmin aktiv mərkəzlərin quruluşunu izah etmək üçün bir neçə nəzəriyyə mövcuddur. Məsələn, Balandinin multiplet nəzəriyyəsinə görə aktiv mərkəzlər dedikdə katalizator səthində olan və reaksiyada bilavasitə iştirak edən atom qrupları – multipletlər nəzərdə tutulur. Reaksiyaya girən maddələrin atomları enerji və həndəsi quruluş cəhətcə səthdə olan multipletlərlə uyğun olarsa reaksiya daha böyük sürətlə gedər və əksinə .

Elektron nəzəriyyəsinə görə katalitik reaksiyalar katalizatorla reaksiyaya girən maddələr arasında baş verən elektron mübadiləsinə əsasən izah olunur.

Katalizatorun fəallığı bir sıra amillərdən asılı olur.

1. alınma üsulundan;
2. kimyəvi tərkibindən;
3. promotorun təbiətindən və miqdarından;
4. hazırlanma şəraitindən.

Müxtəlif maddələri katalizatora əlavə etməklə onun fəallığını artırıb azaltmaq olar. Cüzi miqdar katalizator əlavə olunduqda onun fəallığını kəskin şəkildə artıran maddələrə promotor və yaxud fəallaşdırıcı deyilir.

Heterogen katalitik reaksiyaları hərtərəfli təsvir etmək üçün sistemin yerləşdiyi şərait, qaz fazanın kimyəvi tərkibinin zamana görə dəyişmə qanunu və katalizatorun kimyəvi tərkibi ilə quruluşu dəqiq məlum olmalıdır. Bərk heterogen katalizatoru quruluşu dedikdə aşağıdakı üç mənanı başa düşmək lazımdır.

1. Katalizatorun kristal quruluşu, başqa sözlə, atom və ionların fəza qəfəsində yerdəyişməsi.

2. Ayrı-ayrı kristalların qarşılıqlı yerdəyişməsi; forması, ölçüsü, məsaməliliyi, məsamələrin forması.
3. Katalizatorun elektron quruluşu, yəni elektronların enerji səviyyələrinə görə paylanma xarakteri.

Qeyd edək ki, katalizatorun quruluşunun öyrənilməsində səthin quruluşunun öyrənilməsi xüsusi yer tutur, ona görə ki, heterogen katalizdə reaksiya həmişə katalizatorun səthində gedir. Lakin hələlik səthin quruluşunu hərtərəfli öyrənmək üçün lazımi üsul mövcud deyildir.

Suallar və çalışmalar

1. Kimyəvi reaksiyanın yazılmış tənliyinə əsasən reaksiyanın kinetik tərtibini müəyyən etmək olarmı?
2. Reaksiyanın tərtibi nədir və reaksiya tərtibini necə təyin etmək olar?
3. Aktivləşmə enerjisi nədir? Aktivləşmə enerjisini necə azaltmaq olar? Katalizator düz və əks-reaksiyaların aktivləşmə enerjisinə və sürətinə necə təsir göstərir?
4. Müxtəlif amillərin təsirindən tarazlıq yerini dəyiçdikdə düz və əks-reaksiyaların sürəti necə dəyişir?
5. Sintetik katalizatorların və fermentlərin təsirini müqayisə edin. pH-ın dəyişməsi fermentativ aktivliyə necə təsir göstərir?

Məsələ 1. 60°C temperaturda 10 dəqiqə ərzində 75,2% benzoil peroksidi dietilefirinə çevrilir. Reaksiyanın birtərtibli olduğunu bilərək sürət sabitini hesablayın.

Həlli:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{10} \ln \frac{C_0}{C_0(1-0.752)} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0.248} = 0,139 \text{ dəq}^{-1}$$

Məsələ 2. Radiumun radioaktiv parçalanması birtərtibli baş verir və yarımparçalanma müddəti 1620 ildir. Neçə ildən sonra 1 qram radiumdan 0,1 qram parçalanmamış radium qalar.

Həlli:

Parçalanma birtərtibli olduğundan

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Bu tənliklərdən

$$\frac{1}{t_1} = \frac{\ln \frac{m_0}{m}}{\ln 2}$$

Buradan da
$$t = \frac{\ln \frac{1}{0.1}}{\ln 2} \cdot 1620 = \frac{2.303}{0.6931} \cdot 1620 = 5383 \text{ il.}$$

Məsələ 3. 300 K temperatur yaxınlığında temperatur 10^0C artdıqda reaksiyanın sürəti 2 dəfə artır. Bu reaksiyanın aktivləşmə enerjisini hesablayın.

Həlli:

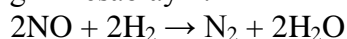
$$\frac{k_{305}}{k_{295}} = 2$$

Aktivləşmə enerjisini hesablasaq:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} = \frac{8.31 \cdot 295 \cdot 305 \cdot \ln \frac{k_{295}}{k_{305}}}{295 - 305} = 74769 \cdot \ln 0,5 = 51826 \text{ c/mol}$$

$$E = 51,83 \text{ kc/mol}$$

Məsələ 4. Aşağıdakı reaksiyada təzyiği iki dəfə artırdıqda reaksiya sürətinin neçə dəfə artdığını hesablayın.



Həlli:

$$V = k^1 P_A^n \cdot P_B^m \quad (\text{P-parsial təzyiqdir}).$$

Hazırkı reaksiya üçün yaza bilərik:

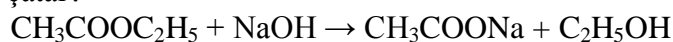
$$V_1 = k^1 P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$$

Təzyiği 2 dəfə artırdıqda sürət bərabər olar.

$$V_2 = k^1 (2P_{\text{NO}})^2 \cdot (2P_{\text{H}_2})^2 = k^1 \cdot 16P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2$$

Onda $V_2/V_1=16$. Deməli, təzyiği 2 dəfə artırdıqda reaksiyanın sürəti 16 dəfə artır.

Məsələ 5. Müəyyən temperaturda efirin sabunlaşması reaksiyası 2 saata başa çatır. Qarışığa 5 dəfə su artıq əlavə etdikdə reaksiya nə qədər vaxta başa çatar?



Həlli:

$$V = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$$

Hazırkı reaksiya üçün yazı bilirik,

$$V_1 = k \cdot C_{\text{efir}} \cdot C_{\text{qələvi}}$$

Durulaşdıqdan sonra sürət bərabər olar.

$$V_2 = k \cdot \frac{C_{\text{efir}}}{5} \cdot \frac{C_{\text{qələvi}}}{5} = k \cdot C_{\text{efir}} \cdot C_{\text{qələvi}}$$

Buradan $V_1 / V_2 = 25$ reaksiyanın sürəti durulaşdıqda 25 dəfə azalır. Onda reaksiyanın başa çatması üçün lazım olan vaxtı tapmaq olar.

$$2 \cdot 25 = 50 \text{ saat}$$

Məsələ 6. Saxaroza 0,5N HCl məhlulu təsirindən dəqiqədə 50% hidrolizə uğrayır. Saxarozanın 75% və 90% hidrolizi üçün nə qədər vaxt lazım olar.

Həlli:

Saxarozanın hidrolizi 1-ci tərtibli olduğundan

$$k_1 = \ln \frac{a}{a-x}$$

yaxud $k_1 = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$

sürət sabitini hesablasaq

$$k_1 = \frac{2.3}{20 \cdot 60} \lg \frac{100}{100-50} = 5,77 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$$

Hidroliz üçün lazım olan vaxtı hesablasaq

$$\tau = \frac{2.3}{k_1} \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\tau_{75} = \frac{2.3}{5.77} \cdot 10^4 \lg \frac{100}{100-75} = 2400 \text{ san} = 40 \text{ dəq.}$$

$$\tau_{90} = \frac{2.3}{5.77} \cdot 10^4 \lg \frac{100}{100-90} = 4000 \text{ san} = 67 \text{ dəq.}$$

XV FƏSİL

ELEKTROKİMYA

§ 63. ELEKTROLİT MƏHLULLAR

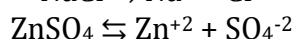
Elektrik cərəyanını keçirən maddələr (naqillər) ümumi halda üç yerə bölünür.

1. Birinci növ naqillər (sərbəst elektronlar vasitəsilə elektrik cərəyanını keçirən maddələr).
2. İkinci növ naqillər – elektrolitlər.
3. Yarımqeçiricilər.

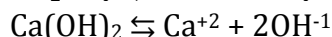
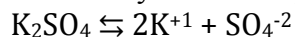
Bərk və ərimiş halda bütün metallar birinci növ naqillərdir. Bunlarda cərəyanın yükdaşıyıcıları sərbəst elektronlardır. Birinci növ naqillərdən cərəyan keçərkən heç bir kimyəvi dəyişiklik baş vermir və naqilin kütləsi sabit qalır.

Duz, turşu və əsasların məhlulları, həmçinin, duzlar ərimiş halda ikinci növ naqillərdir. Bunlarda cərəyanın yükdaşıyıcıları müsbət və mənfi yüklü ionlardır. İkinci növ naqillərə, yəni həllolmuş və ya ərimiş halda elektrik cərəyanını keçirən maddələrə elektrolitlər, elektrolitlərin ionlara parçalanmasına isə elektrolitik dissosiasiya deyilir. Elektrolitlər binar, ternar və kvarternar olmaqla bir neçə yerə bölünür.

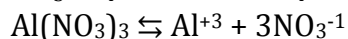
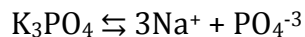
Dissosiasiya zamanı iki iona parçalanan elektrolitə binar elektrolit deyilir.



Ternar elektrolitlər dissosiasiya zamanı üç iona parçalanır.



Kvarternar elektrolitlərin dissosiasiya zamanı hər bir molekul dörd iona parçalanır.



Elektrolitlərin elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi 1883-1887-ci illərdə İsveç alimi Arrenius tərəfindən verilmişdir. Həmin nəzəriyyə aşağıdakı postulatlar əsasında işlənmişdir:

1. Elektrolit maddələr uyğun həlledicilərə daxil edilərkən, həllolma prosesində müxtəlif yüklü hissəciklərə - ionlara parçalanır:
2. Həllolma zamanı elektrolitlərin ancaq müəyyən qismi ionlara parçalanır:

3. İonlar arasında heç bir qarşılıqlı təsir yoxdur və hissəciklər nizamsız istilik hərəkətində olur.

İkinci postulata uyğun olaraq, elektrolitlərin ionlara parçalanma qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün dissosiasiya dərəcəsi istifadə olunur.

Məhlulda həll olmuş molekulların ümumi sayını n_0 ilə və ionlara parçalanmış molekullar sayını n ilə işarə etsək, elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi (α) üçün aşağıdakını yaza bilərik:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (15.1)$$

α -nın qiyməti sıfırla vahid arasında dəyişir. $\alpha < 2\%$ olan elektrolitlərə isə qüvvətli elektrolitlər deyilir.

Zəif elektrolitləri xarakterizə etmək üçün dissosiasiya sabitindən k_D istifadə olunur. Dissosiasiya sabiti belə ifadə olunur.

$$k_D = \frac{n}{n_0 - n} \quad (15.2)$$

Zəif elektrolitlərdə dissosiasiya sabiti ilə dissosiasiya dərəcəsi arasındakı əlaqəni çıxaraq. Fərz edək ki, məhlulun ümumi qatılığı C və buna uyğun olaraq dissosiasiya dərəcəsi α_c , kationların qatılığı C_+ , anionların qatılığı C_- , ionlaşmamış molekulların qatılığı C_α -dır.

Dissosiasiya dənər olduğu üçün sistem tarazlıqda olur və bu halda kütlələrin təsiri qanununa əsasən yaza bilərik.

$$k = \frac{C_+ \cdot C_-}{C_\alpha} \quad (15.3)$$

Binar elektrolitlər üçün

$$\begin{aligned} C_+ &= C_- = \alpha_c \cdot C \\ C_\alpha &= (1 - \alpha_c) \cdot C \end{aligned} \quad (15.4)$$

(15.4)-ü (15.3)-də yerinə yazsaq

$$k = \frac{\alpha_c^2 \cdot C}{1 - \alpha_c} \quad (15.5)$$

(15.5) tənliyi dissosiasiya sabiti ilə dissosiasiya dərəcəsi arasındakı əlaqəni ifadə edir. Bu tənlik Ostvaldın durulaşma qanunu adlanır.

İdeal məhlulların qanunlarını elektrolit məhlullarına tətbiq etdikdə uyğun tənliklərə müəyyən bir i vuruğu əlavə olunur:

$$P_{\text{osm.}} = iCRT$$

$$\Delta T_D = ikC$$

$$\Delta P = iP_0N$$

$$\Delta T_q = iEC$$

Burada: i Vant-Hoff vuruğu və ya izotonik əmsal adlanır. İzotonik əmsal uyğun kəmiyyətlərin qeyri- elektrolitlərə nisbətən elektrolitlərdə

neçə dəfə olduğunu göstərir. Zəif elektrolitlər üçün izotonik əmsal aşağıdakı kimi hesablanır.

$$i = 1 + (V-1) \cdot \alpha \quad (15.6)$$

Burada: V molekulun parçalandığı ionların sayını göstərir (məs. $V_{NH_4OH} = 2$).

Arreniusun verdiyi dissosiasiya nəzəriyyəsinin bir sıra çatışmayan cəhətləri vardır.

1. Arrenius fərz etmişdir ki, elektrolit məhlullarda hissəciklər nizamsız paylanmışdır. Lakin tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ionlar arasında müəyyən elektrostatik qarşılıqlı təsir mövcuddur və buna görə də, ionlar müəyyən qədər nizamlı paylanmış olur. Hər bir ionun ətrafında ion atmosferi yaranır.
2. Qüvvətli elektrolitlər üçün α və k_∞ kəmiyyətləri öz mənasını itirir.

Arrenius nəzəriyyəsinin göstərilən çatışmayan cəhətlərini düzgün əsaslandırmaq üçün elektrolitlərin yeni nəzəriyyəsi – statistik nəzəriyyəsi verilmişdir.

Deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, Arreniusun elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi yalnız ifrat durulaşdırılmış zəif elektrolitlər üçün ödənilir.

§ 64. ELEKTROLİT MƏHLULLARININ KEÇİRİCİLİYİ

Elektrolitlərdə cərəyanın yükdaşıyıcıları müsbət və mənfi yüklü ionlardır, başqa sözlə, elektrolit məhlulları ionlar vasitəsilə elektriki keçirir.

Xarici elektrik sahəsi olmadıqda, elektroliti təşkil edən ionlar nizamsız istilik hərəkətində olur və cərəyan yaranmır. Xarici elektrik sahəsi təsir etdikdə isə kationlar sahə istiqamətində anionlar isə əks-istiqamətində müəyyən sürət alaraq nizamlı hərəkət edirlər ki, bununla da məhlulda cərəyan yaranır. Elektrolit məhlulunda ionların nizamlı hərəkətinə cərəyan deyilir. Məhlullarının elektrik keçiriciliyi aşağıdakı iki növ keçiriciliklə xarakterizə olunur.

1. məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi;
2. məhlulun ekvivalent elektrik keçiriciliyi.

Uzunluğu 1 sm en kəsiyi 1 sm² maddə sütununun müqavimətinə xüsusi müqavimət, bunun tərs qiymətilə ölçülən kəmiyyətə isə xüsusi elektrik keçiriciliyi (χ) deyilir.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad \rho = R \frac{S}{l} \quad (15.7)$$

Burada: ρ - xüsusi müqavimət;
 R – ümumi müqavimət;

l – naqilin uzunluğu;

S – naqilin en kəsik sahəsidir.

Xüsusi müqavimətin ölçü vahidi ($\text{om}\cdot\text{sm}$) olduğundan, xüsusi keçiricilik ($\text{om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$)-lə ölçülür.

Xüsusi elektrik keçiriciliyi məhlulun qatılığından asılı olur. Belə ki, ifrat duru məhlullar üçün $\alpha=1$ olur. Ona görə də, bu halda qatılığın artması ilə xüsusi elektrik keçiriciliyi artır. Qatılığın orta qiymətlərində C-nin artması ilə χ azalmağa başlayır və qatılığın nisbətən böyük qiymətlərində C-nin artması ilə χ -nin qiyməti sıfıra yaxınlaşır.

Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi ionların sürətindən və temperaturdan da asılı olur. Temperaturun 1°C artması ilə xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti 2-3% artır.

Ekvivalent elektrik keçiriciliyi (λ) ayrı-ayrı χ -nin cəminə bərabər olduğundan yaza bilərik.

$$\lambda = n\chi \quad (15.8)$$

Məhlulun qatılığı $C^1 = \frac{1}{n}$ qəbul etsək buradan

$$n = \frac{1}{C^1} \text{ olar və } \lambda = \frac{x}{C^1} \text{ olar} \quad (15.9)$$

Digər tərəfdən $C^1 = \frac{C}{1000}$ ifadəsini (13.9) tənliyində yerinə

yazsaq, ekvivalent elektrik keçiriciliyi üçün aşağıdakı münasibəti yaza bilərik:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot x}{C} \quad (15.10)$$

Burada: C - məhlulun qatılığıdır.

Ekvivalent elektrik keçiriciliyi də məhlulun qatılığından və temperaturdan da asılı olur. İfrat durulaşmış məhlullarda qatılığın artması ilə ekvivalent keçiriciliyin qiyməti də artır və müəyyən limit qiymətinə yaxınlaşır. İfrat durulaşma halında λ -ın aldığı həmin limit qiymətinə sonsuz durulaşma halının elektrik keçiriciliyi deyilir və λ_0 ilə işarə olunur.

Zəif elektrolitlər üçün ekvivalent elektrik keçiriciliyi durulaşma halında yalnız dissosiasiya dərəcəsiindən asılı olduğu üçün aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_0} = \frac{\alpha_v}{\alpha_0} \quad (15.11)$$

İfrat durulaşma halında $\alpha_0 = 1$ olduğu üçün

$$\lambda_v = \lambda_0 \cdot \alpha_v \quad (15.12)$$

Qüvvətli elektrolitlər tam dissosiasiya edildiyindən, ionlararası elektrostatik təsir yaranır. Bu qarşılıqlı təsir ionların hərəkətini çətin-

ləşdirir. Ona görə də, qüvvətli elektrolitlərdə qatılığın artması ilə ekvivalent elektrik keçiriciliyinin qiyməti azalır.

Alman alimi Kolrauş müəyyən etmişdir ki, sonsuz durulaşma halında məhlulun elektrik keçiriciliyi additivlik xassəsinə malik olur, yəni elektrolitin ümumi keçiriciliyi anionların və kationların keçiricilikləri cəminə bərabər olur.

$$\lambda_0 = \lambda_A + \lambda_k \quad (15.13)$$

(15.13)-ün ifadə etdiyi Kolrauş qanununa ion hərəkətinin asılı olmaması qanunu da deyilir.

§ 65. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA İON TARAZLIQLARI. HİDROGEN GÖSTƏRİCİSİ, HİDROLİZ SABİTİ, İON HASİLİ

Dissosiasiya sabiti, başqa proseslərin tarazlıq sabitləri kimi, sistemin qatılıqdan asılı olmayan xarakteristikasıdır. Əslində isə k_∞ yalnız zəif elektrolitlərin çox duru məhlullarında bu şərti dəqiq ödəyir. Ümumi halda dissosiasiya sabiti aktivliklə (a) ifadə olunmalıdır. Suda və duru məhlullarda suyun zəif dissosiasiyası baş verir. Solvatlaşmanı və hidroksonium ionu (H_3O^+) əmələ gəlməsini nəzərə almadan bu tarazlığı

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ kimi yazsaq,

$$k = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

x duru məhlullar üçün $a_{H_2O} = \text{const}$ qəbul edilə bilər. Onda

$$k_i = k_D \cdot a_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad (15.14)$$

k_i – suyun ion hasilidir, 298K-də $k_i = 10^{-14}$ onda

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7} \text{ olar.}$$

H^+ ionlarının aktivliyinin onluq loqarifminin əks-ışarə ilə qiyməti hidrogen göstəricisi adlanır və pH-la işarə edilir.

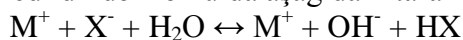
$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} \quad (15.15)$$

Aydındır ki, neytral mühitdə $a_{H^+} = 10^{-7}$, pH=7 olar. H^+ ionlarının qatılığı 10^{-7} -dən yüksək, deməli, pH<7 olan məhlul turş, əksinə olduqda isə əsasi məhlul adlanır.

Analoji olaraq pOH ($\text{pOH} = -\lg a_{OH^-}$) anlayışı da daxil edilir. Suyun ion hasilini verilmiş temperaturda sabit kəmiyyət olduğu üçün 298K-də

$$\lg a_{H^+} + \lg a_{OH^-} = -14 \text{ və } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ olar.}$$

Zəif turşu və ya əsasın duzunun suda həllolması zamanı baş verən hidroliz prosesini araşdıraraq. Zəif HX turşusu ilə qüvvətli MOH əsasının MX duzu suda həll edildikdə məhlulda aşağıdakı tarazlıq yaranır:



Çünkü HX zəif dissosiasiya etdiyindən məhlulda, əsasən molekulyar halda olur. Tarazlığın qısa ion tənliyi



şəklində yazılır. (15.12) prosesin tarazlıq sabiti :

$$k = \frac{a_{HX} \cdot a_{OH^-}}{a_{X^-} \cdot a_{H_2O}}$$

Duru məhlulda suyun aktivliyi sabit kəmiyyət olduğundan

$$K_h = k \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{HX} \cdot a_{OH^-}}{a_{X^-}} \quad (15.17)$$

K_h – hidroliz sabiti adlanır. (15.17) tənliyinin sağ tərəfini a_{H^+} - ə vurub bölsək :

$$K_h = \frac{K_i}{K_{tur}} \quad (15.18) \quad \text{alarıq.}$$

Burada: K_i suyun ion hasilı, $K_{tur.} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{a_{HX}}$ isə turşunun dissosiasiya sabitidir.

(15.18) ifadəsindən görünür ki, $K_{tur.}$ Kiçik qiymət alarsa, yəni turşu zəif olarsa, duz daha çox hidrolizə uğrayar və məhlulda $pH > 7$ olar.

Oxşar qayda ilə qüvvətli turşu və zəif əsasın duzu üçün

$$K_h = \frac{K_i}{K_{\text{əsas}}} \quad (15.19)$$

$$K_h = \frac{K_i}{K_{tur.} \cdot K_{\text{əsas}}} \quad (15.20)$$

alarıq.

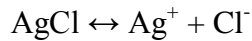
Burada: $K_{\text{əsas}} = \frac{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{MOH}}$ - əsasın dissosiasiya sabitidir.

(15.19) ifadəsindən görünür ki, zəif əsasla qüvvətli turşunun hidrolizi əsas zəif olduqca qüvvətlənir və belə duzun məhlulunda turşu mühit yaranır.

(15.20) tənliyində məxrəc iki kiçik kəmiyyətin hasilı olduğundan K_h – yüksək qiymət almalıdır.

Deməli, zəif turşu və zəif əsasın duzu praktiki olaraq tam hidroliz edir. Bu halda məhlulun pH-ı turşu və əsasın nisbi zəifliyindən asılıdır.

Çətin həllolan duzun məsələn, $AgCl$ -in məhluluna baxaq. Həllolma hidratlaşma nəzərə alınmazsa:



Sxemi ilə göstərilə bilər. Bu proses üçün

$$k = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \text{ və ya } k_{h,h} = k \cdot a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (15.21)$$

$k_{h,h}$ - həllolma hasilı adlanır. (15.21) ifadəsindən görünür ki, sabit temperaturda çətin həllolan duzlar həllolma hasilinin sabit qiyməti ilə xarakterizə olunurlar. Əgər belə duzun məhluluna onunla ümumi ionu olan elektrolit (məsələn, NaCl) əlavə edilərsə onun həllolması azalar, çünki məhlulda Cl^- ionlarının qatılığı (aktivliyi) artdığından və $k_{h,h}$ sabit kəmiyyət olduğundan (15.21) bərabərliyinin ödənməsi üçün a_{Ag^+} və deməli, Ag^+ ionlarının qatılığı azalmalıdır.

§ 66. QÜVVƏTLİ ELEKTROLİTLƏR NƏZƏRİYYƏSİ

Təcrübi faktlar sübut edir ki, zəif elektrolitlər üçün alınmış qanunauyğunluqlar qüvvətli elektrolitlərə tətbiq edilə bilməz.

Debay və Hükkel tərəfindən 1923-cü ildə qüvvətli elektrolitlərin elektrostatik nəzəriyyəsi yaradıldı. Bu nəzəriyyənin əsas müddəaları aşağıdakılardır.

1. Elektrolit məhlulunda ionlar elektrostatik qarşılıqlı təsirdədir.
2. Həllədicini, ionların məhlulda özünü aparmasına təsir edir. Bu təsir həllədicinin dielektrik sabiti vasitəsilə nəzərə alınır.
3. Hər bir ionun (mərkəzi ion) onu əhatə edən ionlarla qarşılıqlı təsiri, həmin ionun elektrik yükünün fasiləsiz paylandığı xəyali ion atmosferi ilə qarşılıqlı təsirinə müvafiqdir.
4. Mərkəzi ionun ölçüləri nəzərə alınmır. O, nöqtəvi yük hesab edilir.

Göstərilən müddəalar əsasında ion atmosferinin əmələgəlmə işini hesablamaqla Debay və Hükkel məhlulunun orta ion aktivlik əmsalını tapmağa imkan verən

$$\lg \varphi_{\pm} = -A_{z_+, z_-} \cdot \sqrt{I} \quad (15.22)$$

ifadəsini almışlar. Bu tənlik qüvvətli elektrolitlərin durulaşdırılmış binar məhlulları üçün ödəyir və Debay və Hükkelin sərhəd qanunu adlanır. (15.22)-də z_+ və z_- ionların yükü, I məhlulun ion qüvvəsi, A - temperaturdan və həllədicinin dielektrik sabitindən asılı olan əmsaldır. 298K temperaturda duru sulu məhlullar üçün $A=0,509$.

(15.22) tənliyinə görə I – sabit olduqda φ_{\pm} elektrolitin təbiətindən asılı olmayıb yalnız ionların yükündən asılıdır. Deməli, Debay və Hükkelin qanunu ion qüvvəsi qanununu nəzəri əsaslandırır.

Yüksək qatılıqlı məhlullarda elektrostatik nəzəriyyə özünü doğrultmur, çünki bu halda ionlar arasında məsafə azalır və onların qarşılıqlı təsirini yalnız elektrostatik təbiətli hesab etmək, ionların ölçülərini və həlledicinin molekulyar quruluşunu nəzərə almamaq düzgün deyil. Digər tərəfdən yüksək qatılıqlı məhlullarda ionların assosiatlar əmələ gətirməsi də nəzərə alınmalıdır.

§ 67. İONLARIN MÜTƏHƏRRİKLİYİ. İON KÖÇÜRMƏ ƏDƏDİ

Xarici elektrik sahəsi olmadıqda elektrolit məhlullarda ionlar daimi xaotik hərəkətdə olur. Məhlulda elektrik sahəsi yaradıldıqda elektrik qüvvələri ionlara istiqamətli təsir göstərir və bunun nəticəsində müsbət yüklü ionlar mənfi elektroda, mənfi yüklü ionlar isə müsbət elektroda doğru hərəkət edir. Beləliklə, elektrik yükünün daşınması baş verir.

Elektrik cərəyanının miqdarı ionların istiqamətlənmiş hərəkətinin sürətindən asılıdır. Müəyyən tip ionların istiqamətlənmiş orta sürətinin (V) elektrik sahəsinin gərginliyinə (E) olan nisbəti ionun mütəhərrikliyi (U) adlanır.

$$U = V/E \quad (15.23)$$

U - məhlulun təbiətindən və qatılıqdan asılı olub, gərginlikdən asılı deyil. Gərginliyi E=1 olan elektrik sahəsində U=V olar.

Elektrik keçiriciliyi ilə ionların mütəhərrikliyi arasında əlaqəni müəyyən edək. Diferensial formada Om qanununa görə:

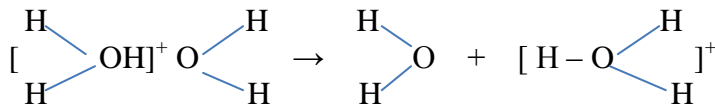
$$\dot{I} = \chi \cdot E \quad (15.24)$$

\dot{I} – məhlulun 1 sm² en kəsiyindən 1 saniyə ərzində keçən elektrik miqdarıdır və cərəyan sıxlığı adlanır. İonların mütəhərrikliyi onların ölçüsündən və hidratlaşma dərəcəsindən, temperaturdan, həlledicinin təbiətindən asılıdır. Temperaturun artması ilə ionların mütəhərrikliyinə azalması məhlulun özlülüyünün azalması ilə izah olunur.

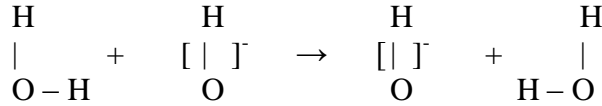
Elektrolitin müxtəlif ionlarının ümumi elektrik keçiriciliyinə payı müxtəlif ola bilər. Məsələn, PbCl₂ ərintisində keçiricilik Cl⁻ anionları, kristallik AgJ-də isə Ag⁺ kationları hesabına təmin olunur. Ümumi elektrik miqdarının verilmiş növ ionların payına düşən hissəsi ionköçürmə ədədi adlanır. Belə bir fakt diqqəti cəlb edir ki, hidroksonium (H₃O⁺) və hidroksil (OH⁻) ionları başqa ionlardan özlərinin anomal yüksək mütəhərrikliyi ilə fərqlənir.

Bu hadisə elektrik keçiriciliyinin estafet keçiriciliyi adlanan mexanizmi ilə izah olunur.

Estafet mexanizminə görə çox mütəhərrik hissəcik olan proton (H⁺) elektrik sahəsində istiqamətlənmiş şəkildə, bir su molekulundan digərinə keçəcək H₃O⁺ ionunun yüksək keçiriciliyini təmin edir.



Hidroksil ionunun anomal yüksək mütəhərriqliyi isə aşağıdakı estafet sxemi ilə izah edilir.



Proton H_2O molekulu ilə H_3O^+ ionuna nisbətən daha möhkəm rəbitədə olduğundan H_3O^+ ionunun mütəhərriqliyi OH^- ionununa nisbətən yüksəkdir.

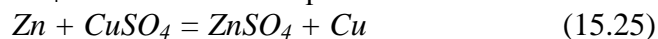
§ 68. ELEKTROD PROSESLƏRİ. ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ

Elektrolit məhlullarında və ya ərintilərində I növ naqillərdən ibarət elektrodlar üzərində gedən kimyəvi proseslər elektrod prosesləri adlanır.

Bu prosesləri iki qrupa bölmək olar:

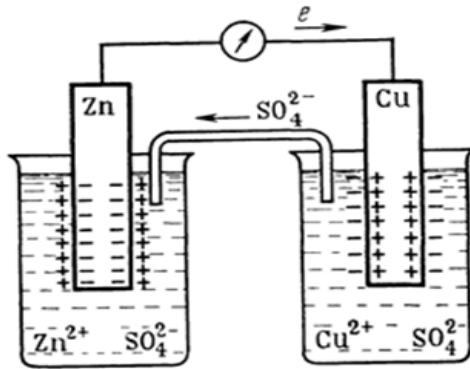
- 1) öz-özünə gedən kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrokimyəvi (qalvanik) elementlərdə potensiallar fərqinin və elektrik cərəyanının yaranması;
- 2) elektrokimyəvi sistemdən sabit elektrik cərəyanı keçirməklə öz-özünə gedə bilməyən kimyəvi reaksiyaların aparılması (elektroliz). Bu hissədə, əsasən, birinci qrupa daxil olan elektrod prosesləri araşdırılır.

Bir çox kimyəvi proseslər oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarıdır. Məsələn, Zn lövhə CuSO_4 məhluluna salındıqda öz-özünə



əvəz etmə reaksiyası gedir – sink oksidləşir, mis isə reduksiya olunur. Prosesi bu cür apardıqda alınan enerji istilik effekti şəklində təzahür edir. Lakin əgər oksidləşmə və reduksiya proseslərini ayrılıqda aparıb, elektron mübadiləsini xarici elektrik dövrəsi vasitəsilə həyata keçirsək, öz-özünə gedən bu kimyəvi reaksiyanın verdiyi enerjini elektrik enerjisi şəklində almaq və iş görmək üçün istifadə etmək olar. Belə elektrokimyəvi dövrlər – elektrokimyəvi və ya qalvanik element adlanır.

Ən sadə qalvanik element Daniel-Yakobi elementidir. Bu element öz sulfatlarının məhlullarına salınmış metallik sink və mis lövhələrdən ibarətdir (şəkil 41).



Şəkil 41. Daniel-Yakobi qalvanik elementi

Qalvanik elementdə elektrik hərəkət qüvvəsinin (E.H.Q) yaranması elektrodlarla məhlulun görüşmə sərhəddində baş verən elektrokimyəvi proseslərlə izah olunur.

Fərz edək ki, hər hansı metal lövhə polyar həllediciyə (suya) salınmışdır. Həlledicini təşkil edən polyar molekulların metalın səthi ilə qarşılıqlı təsirdə olması nəticəsində metal kationları lövhədən suya keçir. Ona görə də, metalın səthi mənfi yüklə, məhlulun metalla görüşmə səthi isə müsbət yüklə yüklənəcək ikisi birlikdə ikiqatlı elektrik layını əmələ gətirir. İkiqatlı elektrik layının potensial sıçrayışını hesablamaq olar.

Qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi də həmin potensial sıçrayışına görə təyin olunur. Yəni qalvanik elementdə ayrı-ayrı elektrodların məhlulla görüşmə səthində yaranan ikiqatlı elektrik layının potensial sıçrayışlarının cəbri cəminə, yaxud elektrodlar arasındakı potensiallar fərqi onun e.h.q. deyilir və E ilə işarə olunur.

Elektrodlarla məhlulun görüşmə sərhəddində termodinamik dönr proses gedərsə, belə elektrokimyəvi sistemə dönr qalvanik element deyilir. P və T=const şəraitində dönr qalvanik elementdə görülən maksimal faydalı iş A_M^1 elementin e.h.q ilə mütənasib olur.

$$A_M^1 = -\Delta G = e \cdot F \cdot E \quad (15.26)$$

Burada: ΔG – izobar potensialın dəyişməsi;

e – ionun yükü;

F – Faradey ədədi;

E – elementin e.h.q – dir.

Elementin e.h.q – ni tapmaq üçün reaksiyanın izoterm tənliyindən istifadə olunur.

$$A_M^1 = -\Delta G = RT(\ln k_a - \ln \frac{a_D^d \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b}) \quad (15.27)$$

Burada: k_a – tarazlıq sabiti,

a – reaksiyada iştirak edən maddələrin aktivliyidir.

(15.22) və (15.23) tənliklərindən e.h.q – ni tapsaq:

$$E = \frac{A_M^1}{eF} = \frac{RT}{eF} \left(\ln k_a - \ln \frac{a_D^d \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (15.28)$$

Standart şəraitdə aktivliklər bir-birinə bərabər olub, vahid olduqda:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln k_a \quad (15.29)$$

Burada: E_0 – elementin standart e.h.q-si adlanır.

(15.25) ifadəsini (15.24) – də nəzərə alsaq:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln \frac{a_D^d \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (15.30) \text{olar.}$$

Daniel-Yakobi qalvanik elementində gedən reaksiya zamanı sink və misin aktivliyi sabit olduğu üçün (15.30) tənliyini belə yazı bilərik:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln \frac{a_{Zn}^{+2}}{a_{Cu}^{+2}} \quad (15.31)$$

§ 69. ELEKTROD POTENSİALI

Elektrodlar məhlulun toxunma sərhəddində yaranan ikiqatlı elektrik layının potensial sıçrayışına elektrod potensialı deyilir.

Metaldan məhlula nə qədər çox kation keçərsə, elektrod potensialı da bir o qədər böyük olar.

Qeyd edək ki, ayrılıqda götürülmüş bir elektrodun potensialını təcrübə təyin etmək mümkün deyildir. Bunun üçün etalon qəbul edilmiş müqayisə elektrodlarından (standart elektrod) istifadə olunur.

Hazırda müqayisə üçün istifadə olunan standart elektrodlardan biri potensialı sıfır qəbul olunmuş hidrogen elektrodudur.

Fərz edək ki, elektrokimyəvi dövrə sink elektrodu ilə hidrogen elektrodundan düzəldilmişdir.



Belə bir dövrənin e.h.q-si sink elektrodu ilə hidrogen elektrodunun potensial sıçrayışlarının fərqi bərabər olur:

$$E = E_{H_2}^o - E_{zn} \quad (15.33)$$

(15.32) dövrəsi üçün aşağıdakı tənliyi yazı bilərik:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{H_2}}{a_{Zn} \cdot a_{H^+}} \quad (15.34)$$

Uyğun aktivliklərin bir-birinə bərabərliyi şəraitində

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln a_{Zn}^{+2} \quad (15.35)$$

(15.31) tənliyi sink elektrodunun elektrod potensialının sink ionlarının aktivliyindən asılılığını ifadə edir. (15.35) tənliyini başqa metallara da tətbiq etmək olar.

Sonsuz durulaşmış məhlullar üçün (15.35) tənliyini aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$E = E_0 + \frac{RT}{eF} \ln C \quad (15.36)$$

(15.32) tənliyi 1888-ci ildə alman alimi Nernst tərəfindən verilmiş və Nernst tənliyi adlanır.

§ 70. ELEKTRODLARIN TIPLƏRİ

Qalvanik element iki elektroddan ibarət olur. Onların birində oksidləşmə, digərində reduksiya prosesi baş verir. Bu proseslər elə yazılır ki, solda oksidləşmiş forma olsun (məsələn, $Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$; $Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$).

Elektrod potensialı üçün isə analogi olaraq:

$$E = E_0 + \frac{RT}{eF} \ln \frac{a_{oks.}}{a_{red.}} \quad (15.37)$$

Burada: $a_{oks.}$ və $a_{red.}$ – müvafiq olaraq oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların aktivlikləridir.

Elektrodları sxematik göstərdikdə də solda oksidləşmiş, sağda reduksiya edilmiş formaları yazacağıq. Məsələn, Cu^{+2}/Cu . Elektrod prosesində iştirak edən maddələrin təbiətindən asılı olaraq elektrodları aşağıdakı növlərə bölürlər.

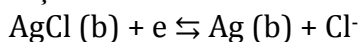
I növ elektrodlar. Elektrod prosesində reduksiya olunmuş forma metal, oksidləşmiş forma isə onun ionu olarsa, belə elektrod I növ elektrodla aid edilir. Bu qrupa əsasən öz duzunun məhluluna salınmış metallar aid edilir (məsələn, mis və sink elektrodları).

Belə I növ elektrodlar kationa görə dənədir, yəni elektrod potensialı kationun məhlulda aktivliyinin funksiyasıdır. Məsələn, Zn^{+2}/Zn elektrodu üçün ($e=2$).

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn}^{+2} \quad (15.38)$$

II növ elektrodlar. II növ elektrodla sətəhi çətin həllolan duzu ilə örtülmüş və tərkibinə həmin duzun anionu olan yaxşı həllolan duzun

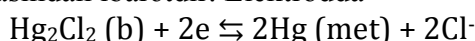
məhluluna salınmış metallar aid edilir. Bu növə ən tipik misal gümüşxlor məhluludur. O, üzəri AgCl duzu ilə örtülmüş və yaxşı həllolan xlorid məhluluna salınmış gümüş məftildən ibarətdir. Elektrod prosesi



sxeminə müvafiqdir, elektrod potensialı isə

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

II növ elektrodla misal olaraq praktikada geniş istifadə olunan kalomel elektrodunu da göstərə bilərik. Bu elektrod kol məhluluna salınmış (Hg+Hg₂Cl₂) pastasından ibarətdir. Elektrodda



prosesi gedir. Metallik civə və kalomel ayrı-ayrı fazalar təşkil etdiyindən $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ olduğu üçün

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \text{Cl}^- \quad \text{olar.}$$

Qaz elektrodları. Qaz elektrodları elektrodların mühüm qrupunu təşkil edilir. Bu elektrodlar elektrod prosesində iştirak etməyən, lakin qaz adsorbsiya edən metaldan və qaza müvafiq ionun məhluluna salınmış metaldan ibarət olur. Elektrod prosesində adsorbsiyaedilmiş qaz və onun məhluldakı ionu iştirak edir. Ən mühüm qaz elektrodu hidrogen elektrodudur. O turşu məhluluna (H⁺ ionları) salınmış platin lövhədən ibarətdir. Platin lövhənin səthinə məhlul daxilinə salınmış borudan fasiləsiz olaraq H₂ qazı verilir. Lövhənin adsorbsiya qabiliyyətini artırmaq üçün onun səthinə platin qarası çökdürməklə xüsusi səthi artırılır.

Elektrod reaksiyası $\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$ şəklindədir. Mütləq elektrod potensialı

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

tənliyi ilə ifadə olunur. P_{H_2} – hidrogenin məhlul üzərində təzyiqi, a_{H^+} - H⁺ ionlarının məhlulda aktivliyidir. $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. və $a_{\text{H}^+} = 1$ olduqda hidrogen elektrodu, standart və ya normal hidrogen elektrodu adlandırılır və onun elektrod potensialı (E₀) şərti olaraq sıfır bərabər hesab edilir. Digər elektrodların şərti olaraq elektrod potensiallarını təyin etmək üçün onları standart hidrogen elektrodu ilə müqayisə edirlər.

Qaz elektrodlarına misal olaraq xlor elektrodunu (Cl₂Pt), oksigen elektrodunu (O⁻²/O₂Pt) göstərmək olar.

Oksidləşmə-reduksiya elektrodları. Bu elektrodlar eyni metalın müxtəlif yüklü ionları olan məhlula salınmış inert metaldan ibarətdir. Metal elektrod prosesində iştirak etmir, o yalnız elektron ötürücü rol

oynayır. Məsələn, Fe^{+2} , Fe^{+3}/Pt sxemi ilə göstərilən elektrodada $\text{Fe}^{+3} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ elektrod prosesi üçün elektronlar Pt lövhədən alındığından lövhə müsbət yüklənir və məhluldan anionları özünə cəlb edərək ikiqat elektrik təbəqəsi yaradır. Bu elektrodun potensialı

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+2}}}{a_{\text{Fe}^{+3}}} \text{ tənliyi ilə ifadə olunur.}$$

Kimyəvi və qatılıq qalvanik elementləri

Qalvanik elementləri iki əsas əlanətinə görə fərqlənir:

1. Qalvanik elementdə gedən yekun prosesin xarakterinə görə. Bu proses kimyəvi reaksiya olarsa elektrokimyəvi element qalvanik element adlanır. Kimyəvi qalvanik elementdən fərqli olaraq qatılıq qalvanik elementləri və ya sadəcə qatılıq elementləri eyni növ elektrodlardan ibarət olub, eyni elektrolit məhlullarının qatılığında (a), yaxud bir elektrolitin məhlula salınmış eyni komponentin müxtəlif qatılığına malik elektrodların tərkibinin (b) bərabərləşməsi prosesi ilə səciyyələnir.

2. Qalvanik elementin iki elektrolit məhlulu arasında maye fazada kontakt olub-olmaması ilə. Belə kontakt olan qalvanik elementlər köçürməyə malik dövrələr, olmayanlar isə köçürməsiz dövrələr adlanır.

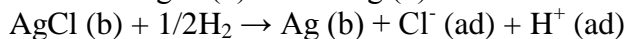
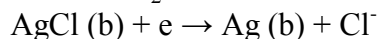
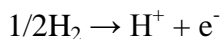
§ 71. KİMYƏVİ QALVANİK ELEMENTLƏR

Yuxarıda baxdığımız Daniel – Yakobi elementi maye fazada kontaktı olan iki elektrolitli, yəni köçürməyə malik qalvanik elementlərə misaldır.

Köçürməsiz kimyəvi qalvanik elementlər elektrolit məhlullarının termodinamik xassələrini öyrənmək üçün istifadə olunur. Məsələn, HCl-un sulu məhlulda aktivliyini təyin etmək üçün hidrogen və gümüşxlor elektrodlarından tərtib edilmiş



dövrəsindən istifadə olunur. Sol elektrodada hidrogenin oksidləşməsi, sağ elektrodada gümüşün reduksiyası prosesi baş verir:



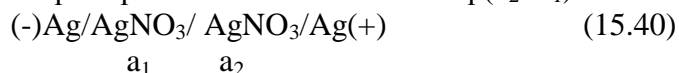
Əgər $a_{\text{Ag}(\text{b})} = a_{\text{AgCl}(\text{b})} = 1$ olduğunu nəzərə alsaq və hidrogenin təzyiqini elə seçsək ki, $a_{\text{H}_2} = 1$ olsun (ideal qaz üçün $P=1$ olan) baxılan elementin E.h.q.

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (15.39)$$

Qatılıq elementləri

a) Elektrolitə nəzərən qatılıq elementləri:

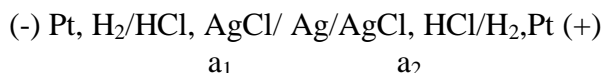
Köçürməyə malik belə qatılıq elementlərinə misal olaraq ($a_2 > a_1$)



göstərilə bilər.

Belə dövrdə cərəyan iki elektrolitin aktivlikləri fərqi hesabına yaranır və elementdə gedən yekun proses elektrolitlərin qatılıqlarının bərabərləşməsidir. Elektrolitlər arasında maye fazada kontakt olduğuna görə sistemlə diffuziya potensialı yaranır.

Əgər iki qalvanik elementi, məsələn, gümüşxlor və normal hidrogen elektrodlarından təşkil olunmuş iki qalvanik elementi qarşı-qarşıya birləşdirsək, alınan



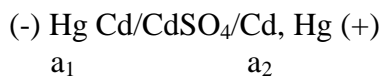
qatılıq elementinə görə alırıq :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (15.41)$$

Bu element elektrolitin arasında maye kontaktına malik deyil, yəni köçürməsiz qatılıq elementidir.

b) Elektrodla nəzərən qatılıq elementləri.

Bu tip qatılıq elementlərində bir elektrolit məhlulu olduğundan, onlar köçürməsiz dövrlərdir. Məsələn, iki amalqama elektrodundan təşkil olunmuş aşağıdakı qatılıq elementində E.h.q. elektrodarda kadmiumun aktivliklərinin fərqli olması nəticəsində yaranır:



Amalqama elektrodunun elektron potensialının ifadəsindən alırıq:

$$E = \left(E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{+2}}}{a_1} \right) - \left(E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{+2}}}{a_2} \right)$$

$$\text{Burada: } E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (15.42)$$

(15.41) və (15.42) tənliklərində standart şəraitdə ($a_1 = a_2 = 1$), $E = E_0 = 0$ olur. Deməli qatılıq elementlərində standart E.h.q. sıfıra bərabərdir.

Suallar və çalışmaları

1. Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi nədir? Hansı amillər onun qiymətinə təsir göstərir? Təcrübədə elektrik keçiriciliyini necə ölçmək olar?
2. İonun mütləq sürəti, mütəhərrikiyi nədir? Kolrauş qanununu ifadə edin.
3. Elektrod potensialı hansı amillərdən aslıdır? Elektrod potensialı necə ölçülür?
4. Hansı elektrokimyəvi sistemlər qatılıq dövrələri adlanır?
5. Diffuziya potensialı nədir və onun qiymətini necə azaltmaq olar?

Məsələ 1. 0,01 M KCl məhlulunun xüsusi müqaviməti $\rho=709,22$ om·sm. Bu məhlulun xüsusi (χ) və molyar (λ) elektrikkeçiriciliyini hesablayın.

Həlli:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1} = 0,141 \cdot \text{om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Molyar elektrik keçiriciliyi $\lambda = \frac{\chi}{C}$ formulu ilə hesablamaq üçün

Qatılıq mol/m³ vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{0,141}{0,01 \cdot 10^3} = 14,1 \cdot 10^{-3} \text{om}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$$

Molyar elektrik keçiriciliyini

$$\lambda = \frac{1000 \cdot x}{C} \text{ formulu ilə}$$

hesablamaq üçün xüsusi elektrikkeçiriciliyi $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 1,41 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{om}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^2$$

Məsələ 2. Elektrodlar arası məsafə 5sm, hər bir elektrodun sahəsi 2sm² olarsa, 291K temperaturda 1M AgNO₃ məhlulunun elektrikkeçiriciliyini hesablayın. Bu məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi

$$\lambda = 94,3 \text{om}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^2.$$

Həlli:

Verilmiş məhlulun xüsusi elektrikkeçiriciliyini hesablayaq.

$$\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{94,3 \cdot 1}{1000} = 9,43 \cdot 10^{-2} \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$$

$\chi = \frac{1}{\rho}$ və $R = \rho \frac{l}{S}$ olduğundan elektrik keçiriciliyini hesablaya bilərik:

$$\frac{1}{R} = \left(\rho \frac{l}{S}\right)^{-1} = \frac{S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l} = 9,43 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{2}{5} = 3,77 \cdot 10^{-2} \cdot \text{om}^{-1}$$

Məsələ 3. $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$
 $a=5 \cdot 10^{-3}$ $a=0,2$

elementinin e.h.q-ni hesablayın. $T=298\text{K}$.

Həlli:

Məlumat kitabından tapırıq:

$$E_0 \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = 0,403 \text{ v}$$

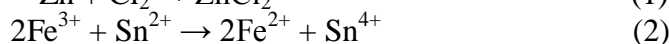
$$E_0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ v}$$

$$E = E_{0 \text{ sağ}} - E_{0 \text{ sol}} = (E_0 \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} + \frac{RT}{2F} \ln^a \text{Cd}^{2+}) -$$

$$- (E_0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln^a \text{Zn}^{2+}) = (-0,403 + \frac{0.0257}{2} \cdot \ln 0,2) -$$

$$-(-0,763 + \frac{0.0257}{2} \cdot \ln 5 \cdot 10^{-3}) = 0,4074 \text{ v}$$

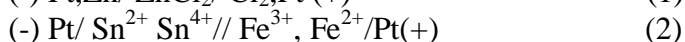
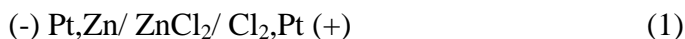
Məsələ 4.



Reaksiyaları baş verən elektrokimyəvi dövrənin sxemini yazın.

Həlli:

Elektrokimyəvi dövrədə sağda müsbət, solda mənfi elektrod yerləşdiyindən oksidləşdirici sağ elektrodda, reduksiyaedici sol elektrodda yerləşməlidir. (1) və (2) reaksiyalarında oksidləşdirici Cl_2 və Fe^{3+} , reduksiyaedici Zn və Sn^{2+} -dir. Ona görə də, dövrələrin sxemi aşağıdakı kimi olur.



XVI FƏSİL

KOLLOİD KİMYA

§ 72. KOLLOİD SİSTEMLƏR

Kolloid kimya yüksək dispersliyə malik heterogen sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənir.

Kolloid hissəciklər böyük xüsusi səthə malik olduğundan kolloid sistemdə səth hadisəsi böyük rol oynayır.

Əgər hər hansı bir faza xırdalanmış şəkildə digər fazanın həcmində paylanırsa, belə sistemlərə dispers sistemlər deyilir. Həcmdə paylanan faza dispers faza, həcmində paylanma baş verən faza dispers mühit adlanır.

Dispers sistemlər dispersliyə görə fərqləndirilir:

$$D = \frac{1}{\alpha} [\text{m}^{-1}] \quad (16.1)$$

α – hissəciklərin diametridir. Bəzən dispers sistemlər səthlə xarakterizə olunur.

$$S_{\text{xüs.}} = \frac{S}{V} \quad (16.2)$$

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

Kolloid sistemlər ultramikroheterogendir. Bu sistemlərdə hissəciklər adi mikroskopla görünməzlər, ultramikroskopda görünür. Adi süzgedən keçir, ultrasüzgedən küçür. 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. Məsələn, 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 homogendir.

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 qeyd etmək olar. Liofob sistemdə dispers faza ilə mühit arasında qarşılıqlı təsir zəif olur. Misal olaraq qızılın, kükürdün suda zollarını göstərmək olar (dispers faza bərk, mühit maye olan kolloid sistemlər zollar adlanır).

Qeyd etmək lazımdır ki, irimolekullu birləşmələrin məhlulları termodinamiki davamsızdır, özbaşına əmələ gəlir, homogenidir. Lakin, bunlara baxmayaraq bu məhlullar kolloid kimyada öyrənilir, çünki bu məhlullar molekulyar-kinetik xassələrinə görə kolloid məhlullara oxşayır. Kolloid sistemlər təbiətdə geniş yayılmışdır. Qan, onurğa beyni mayesi, seliklər, torpaq, əksər ərzaq məhsulları, bulanıq və s. kolloid sistemlərdir.

Kolloid sistemlərin alınması

Kolloid sistemlər disperslik dərəcəsinə görə həqiqi məhlullarla heterogen sistemlər arasında aralıq mövqe tutduğundan, onları ya həqiqi məhlulların hissəciklərinin assosiasiyası, ya da daha iri cisim və hissəciklərin xırdalanması yolu ilə almaq olar. Bu üsullar müvafiq olaraq kondensləşmə və dispersləşmə üsulları adlanır.

Kondensləşmə üsulları

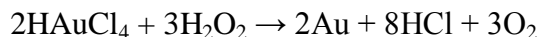
Bu üsullar da fiziki və kimyəvi kondensləşmə olmaqla iki qrupa bölünür.

Fiziki kondensləşmə - fiziki proseslərə əsaslanır. Bunlardan ən mühümü buxar fazadan kondensləşmədir. Məsələn, qaynayan civənin, selenin və ya kükürdün buxarlarını soyuq sudan keçirdikdə həmin maddələrin suda davamlı zolları alınır. S.Roqinski və A.Şalnikov hidrozolların və orqanozolların alınmasının daha mükəmməl üsulunu – dispers faza və dispersion mühitin buxar fazadan soyuq səth üzərində eyni zamanda kondensləşməsi üsulunu işləyib hazırlamışdır.

Fiziki kondensləşmə üsulunun variantlarından biri də həlledicinin dəyişdirilməsi üsuludur. Bunun üçün iki elə həlledici seçilir ki, maddə onların birində yaxşı həll olur, digərində isə pis. Maddənin birinci həlledicidə məhluluna ikinci həlledici əlavə edildikdə həllolan maddə molekulları aqreqasiyaya uğrayaraq kolloid ölçülü hissəciklər əmələ gətirir. Məsələn, kükürdün, fosforun, kanifolun və s. spirtə məhluluna su tökməklə bu maddələrin hidrozolları alınır.

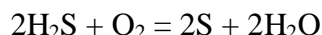
Kimyəvi kondensləşmə məhlulda kimyəvi reaksiya aparmaqla çətin həllolan maddə alınmasına əsaslanır. Aparılan reaksiyanın tipindən asılı olaraq reduksiya, oksidləşmə, parçalanma, hidroliz üsulları və sair

fərqləndirilir. Məsələn, qızıl zolu aşağıdakı reduksiya reaksiyası ilə alınır:



Bir çox metalların (Ag, Pt, Pd, Os, Hg) zolları reduksiya üsulu ilə asanlıqla alınır.

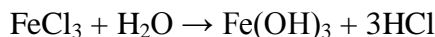
Oksidləşmə üsuluna misal olaraq kükürd zolunun alınmasını qeyd etmək olar:



Kükürd zolu parçalanma üsulu ilə də alınır.



Metal hidrokisidlərinin hidrozollarını almaq üçün hidroliz üsulu tətbiq edilir.



Zolların alınması üçün məhlulda dəyişmə reaksiyalarından da istifadə etmək olar. Məsələn, gümüş xloridin hidrozolu



vasitəsilə alınır.

§ 73. DİSPERSLƏŞMƏ ÜSULLARI

Bu üsullar bərk cisimlərin kolloid ölçülərdə parçalanmasına əsaslanır. Xırdalanma mexaniki yolla, həmçinin elektrik cərəyanının və ya ultrasəsin təsiri ilə həyata keçirilir.

Mexaniki xırdalanma kolloid dəyirmanları adlanan xüsusi cihazlarla aparılır.

Elektrik tozlanması üsulu ilə kolloid məhlul almaq üçün kolloid məhlulu alınacaq maddədən hazırlanmış elektrodlar dispersion mühitə (məsələn, su) salınır və sistemə sabit cərəyan verilir. Bu zaman elektrodlardan birindən ionlar qopur və dispersion mühitdə neytrallaşdıraraq aqreqasiya olunmaqla kolloid ölçülü hissəciklər əmələ gətirir. Bu üsul Au, Pt, Ag və s. metalların zollarını almaq üçün istifadə edilir.

Yüksək disperslik dərəcəsinə malik kolloid sistemlər almaq üçün ultrasəsdən geniş istifadə edilir. Ultrasəsin təsirindən həm emulsiyalar almaq, həm də müxtəlif (bərk, qaz, maye) mühitlərdə bərk maddələri yüksək dispers hala keçirmək mümkün olur.

Peptizasiya üsulu

Kolloid sistemləri almaq üçün peptizasiya üsulu da mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Suda praktiki olaraq həllolmayan maddə çöküntüsü üzərinə müəyyən maddələr peptizatorlar əlavə edildikdə sonuncuların ionları çöküntüdə olan kolloid ölçülü hissəciklərin səthində adsorbsiya

olunaraq onlar arasında elektrik itələmə qüvvələri yaradır və bunun nəticəsində hidrozol əmələ gəlir. Əgər hissəcik tərəfindən peptizatorun öz ionları adsorbsiya edilirsə, bu bilavasitə peptizasiya adlanır. Məsələn, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöküntüsünü dispersləşdirmək üçün onun üzərinə FeCl_3 məhlulu tökülür. Fe^{3+} ionları çöküntü hissəcikləri üzərində adsorbsiya olunaraq onları müsbət yükləyir və dispersion mühitin həcminə keçirir.

§ 74. KOLLOİD SİSTEMLƏRİN OPTİKİ XASSƏLƏRİ

Dispers fazanın ölçüləri işıq şüalarının dalğa uzunluğu ilə eyni tərtib olduğundan, kolloid sistemlər spesifik optiki xassələrə malikdir. Ona görə də, optiki üsullar kolloid sistemlərdə hissəciklərin miqdarını, forma və ölçülərini, tezdəyişmə sürətini, bir sözlə, kolloid sistemlərin təbiətini öyrənmək üçün geniş istifadə edilir.

Kolloid sistemlərin optiki xassələrini araşdırmaq.

İşığın səpilməsi:

1869-cu ildə C.Tindal aşkar etmişdir ki, içərisindən işıq şüaları keçirən şəffaf kolloid məhlula yandan baxdıqda qaranlıq fonda işıqlı konusşəkilli zolaq müşahidə olunur. Həqiqi məhlullarda isə belə konus müşahidə olunmur. Bu hadisə müəllifin şərəfinə Tindal effekti adlanır. Sonralar müəyyən edildi ki, Tindal effekti bütün aqreqat hallarda olan kolloid və qaba dispers sistemlərdə müşahidə olunur. Məsələn, pəncərədən qaranlıq otağa düşən işıq şüaları havada olan toz hissəcikləri hesabına parlaq zolaq şəklində görünür. Tindal effekti kolloid hissəciklər tərəfindən işığın difraksiya olunması ilə əlaqədardır. Dispers hissəciklər sistemdə xaotik paylandığından difraksiya mənzərəsi arasıkəsilməz olur – işıq səpələnir.

C. Reley işığın dispers sistemlərdə səpilməsini miqdarı xarakterizə edən düstur vermişdir:

$$\dot{I} = \dot{I}_0 \cdot 24 \pi^3 \frac{CV}{\rho \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1 + 2n_2^2} \right) \quad (16.3)$$

Burada: \dot{I} və \dot{I}_0 vahid həcmə düşən və səpilən işığın intensivliyi;

C- vahid həcmdə olan kolloid hissəciklərin kütlə qalığı;

V – bir hissəciyin həcmi;

λ – düşən işığın dalğa uzunluğu;

n_1 və n_2 dispers fazanın və dispers mühitin şüasındırma əmsalıdır.

(16.3) düsturu dispers faza hissəcikləri kürəşəkilli olan və işığı udmayan kolloid sistemlər üçün ödəyir. Bu düstura görə, dispers faza ilə dispersion mühitin şüasındırma əmsalları bir-birindən çox fərqləndikdə, dispers fazanın qatılığı çox və onun hissəciklərinin həcmi böyük olduqca, işığın səpilməsi güclənir. İşığın səpilməsi həm də işığın dalğa uzunluğundan kəskin asılıdır. Dalğa uzunluğu azdıqca işığın səpilməsi artır.

Qısa dalğalar intensiv, uzun dalğalar isə nisbətən zəif səpildiyindən rəngsiz zoldan adi işıq keçdikdə, o işığın düşmə istiqamətində qırmızımtıl, yandan isə mavi rəngə çalır. Bu hadisə opalessensiya adlanır. Göyün mavi rəngə, günəş batan və çıxan zaman üfün qırmızı rəngə boyanması opalessensiya ilə əlaqədardır. İşığın səpilməsi hadisəsinə əsasən kolloid sistemləri tədqiq etmək üçün ultramikroskopiya və nefelometriya üsullarından istifadə olunur. Ultramikroskopiya üsulu 1903-cü ildə R. Ziqmondi, iş prinsipi Tindal effektinə əsaslanan cihaz – ultramikroskop ixtira edildi. Adi mikroskopdan fərqli olaraq, ultramikroskopda kolloid məhlul yalnız mikroskopun müşahidə borusuna perpendikulyar istiqamətdə, bir mənbədən işıqlandırılır. Ultramikroskopda sistem yalnız səpilən işıqda müşahidə edildiyi üçün dispers faza hissəcikləri işıqlı nöqtələr kimi görünür və onların formasını, ölçülərini görmək olmur. Lakin hissəciklərin hərəkəti, bir-birinə birləşməsi və s. işıqlı nöqtələr şəklində aydın müşahidə olunur.

Ultramikroskopiya üsulu ilə aşağıdakı düsturda dispers faza hissəciklərinin həcmi (V) hesablamaq mümkündür.

$$v = \frac{CV}{\rho \cdot v}$$

Burada: C – hissəciyin kütlə qatılığı;

ρ – dispers fazanın sıxlığı;

v – kolloid məhlulun V həcmində hissəciklərinin sayıdır.

Bu üsulla, həmçinin, hissəciklərin yerdəyişmə sürətini təyin etmək olar.

Hazırda kolloid sistemləri tədqiq etmək üçün elektron mikroskopdan geniş istifadə edilir. Bu mikroskop ölçüləri 0,5 nm-dən az olmayan hissəcikləri məsələn, virusları, makromolekulları və s. görməyə, onların forma və ölçülərini təyin etməyə imkan verir.

Nefelometriya. Konkret dispers faza və dispersion mühit eyni mənbədən işıqlandırıldıqda (16.3) düsturunda n_1 , n_2 , ρ və λ sabit kəmiyyətlər olur. Odur ki, Reley tənliyi

$$\dot{I} = kcvi_0 \quad (16.4)$$

şəklində yazıla bilər. Onda müxtəlif qatılıqlı iki kolloid məhlul üçün (16.4)-dən

$$\frac{\dot{I}_1}{\dot{I}_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{və ya } c_1 = c_2 \cdot \frac{\dot{I}_1}{\dot{I}_2} \text{ alınar.}$$

Deməli, qatılığı məlum olan (c_2) standart kolloid məhlulla tədqiq edilən kolloid məhlulun işığı səpmə intensivliklərini təyin etməklə sonuncunun qatılığını (c_1) hesablamaq olar. \dot{I}_1 və \dot{I}_2 – nefelometr adlanan cihazda təyin edilir.

§ 75. İŞIĞIN UDULMASI (ADSORBSİYASI)

Məlumdur ki, hər hansı maddi mühitdən keçən işıq mühit tərəfindən müəyyən qədər udulur. Rəngli həqiqi məhlulların əksəriyyətində işığın udulması Lambert-Ber tənliyi ilə ifadə olunur. Lakin təcrübə göstərir ki, kolloid məhlullarda Lambert-Ber tənliyi ödənmir. İşığın mühit tərəfindən udulması Lambert-Ber qanununa tabe olur.

$$I = I_{keç} \cdot I_0 = I_0 (1 - e^{-knl})$$

Burada: I , $I_{keç}$ və I_0 – vahid zamanda mühitə (məsələn, məhlula) düşən (I_0), mühitdən keçən ($I_{keç}$) və mühit tərəfindən udulan işıq şüalarının intensivliyidir. l – mühitin qalınlığı, n – mühitin vahid həcmində işığı udan molekulların sayı, k – molekulyar udma əmsalıdır.

Kolloid sistemlərdə işığın udulması həm də dispers faza hissəciklərinin ölçülərindən asılıdır. Kolloid sistem tərəfindən ağ-polixromatik işığın müxtəlif uzunlulu dalğaları müxtəlif dərəcədə udulduğundan onun rəngi opalesensiya ilə yanaşı işığın udulması ilə də əlaqədardır. Məsələn, hissəciklərin radiusu 20 nm, qızıl zolunun dalğa uzunluğu $\lambda=530$ nm olan yaşıl şüaları udması maksimaldır. Ona görə də, dispers fazanın bu ölçüsündə qızıl zolu qırmızı rəngdə olur. Hissəciklərin ölçüsü 30 nm olan qızıl zolu ilə dalğa uzunluğunun $\lambda=600$ nm qiymətində maksimal adsorbsiyaya malik olduğundan göy rənglidir.

§ 76. KOLLOİD MƏHLULLARIN MOLEKULYAR-KİNETİK XASSƏLƏRİ

Kolloid sistemlərin tədqiqinin ilk dövründə belə hesab edirdilər ki, həqiqi məhlullardan fərqli olaraq, onlara diffuziya və osmos hadisələri xas deyil. Lakin sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, kolloid sistemlər molekulyar-kinetik xassələrinə görə həqiqi məhlullardan keyfiyyətcə fərqlənir. Fərq yalnız bu kəmiyyətlərin qiymətindədir.

Osmos təzyiqi

Həqiqi məhlullarla müqayisədə kolloid məhlulların osmos təzyiqi çox kiçik olur. Bu, kolloid məhlullarda dispers faza hissəciklərinin ölçülərinin molekullara nisbətən çox böyük, qatılığının isə, müvafiq olaraq, çox aşağı olması ilə əlaqədardır.

Əgər vahid həcmdə dispers faza hissəciklərini qatılığını v ilə işarə etsək, kolloid məhlul üçün Vant-Hoff tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$P = vkT \quad (16.5)$$

Burada: k – Bolsman sabitidir.

Kolloid məhlulun vahid həcmində dispers fazanın kütləsi

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 n d$$

(π - Pifaqor ədədi, n - məhlulun vahid həcmində hissəciklərin sayı, d – məhlulun sıxlığı, r - hissəciyin radiusudur) olduğundan, müəyyən maddənin eyni dispers mühitdə, kütlə qatılığı eyni, lakin dispers faza hissəciklərinin ölçüləri müxtəlif olan iki məhlulu üçün verilmiş temperaturda

$$\frac{4}{3} \pi r_1^3 n_{1d} = \frac{4}{3} \pi r_2^3 n_{2d} \text{ və ya } \frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

Yaza bilərik ki, osmos təzyiqinin vahid həcmindəki dispers faza hissəciklərinin sayı ilə düz mütənasib olduğunu nəzərə alsaq

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{z_1^3}{z_2^3} \quad \text{olar} \quad (16.6)$$

Deməli, kolloid məhlulda osmos təzyiqi hissəciklərin radiusunun kubu ilə tərs, disperslik dərəcəsi ilə düz mütənasibdir.

Bir sıra hallarda kolloid sistemlərdə osmos təzyiqinin qatılıqdan və temperaturdan asılılığı xətti xarakter daşımır. Bu anomaliya onunla əlaqədardır ki, qatılıq artdıqca və ya temperatur azaldıqca hissəciklərin aqreqasiyası (bir-birinə birləşərək böyüməsi), əksinə olduqda isə dezaqreqasiyası baş verir.

§ 77. BROUN HƏRƏKƏTİ. DİFFUZIYA

İngilis botanoki R.Broun çiçək tozcuqlarının suda asılıqanını mikroskop altında müşahidə edərkən, onların fasiləsiz nizamsız hərəkətdə olduğunu aşkar etdi. Hissəciklərin belə hərəkəti Broun hərəkəti adlandırıldı. Sonralar süd emulsiyasında, bir sıra suspenziyalarda da dispers faza hissəciklərinin Broun hərəkətində olduğu müşahidə edildi. Görünür ki, hissəciklərinin ölçüləri kiçildikdə onların xaotik hərəkəti intensivləşir.

XIX əsrin 80-ci illərində broun hərəkətinin təbiəti, əsasən məlum idi. Aşkar edildi ki, o daimi istilik hərəkətində olan dispersion mühit molekullarının kolloid hissəciklərdə toqquşmalarının nəticəsidir.

İri hissəciklərlə ($n \geq 2\text{mkm}$) molekulların toqquşmalarının sayı çox olduğundan toqquşmalar müxtəlif istiqamətlərdə təxminən bərabər paylanır.

Hissəciklərin hissəcikləri kiçildikdə ona olan zərbələrin sayı azalır və istiqamətindən asılı olaraq paylanması qeyri-bərabər olur.

Broun hərəkəti dispers faza hissəciklərinin dispersion mühitdə xaotik paylanmasına diffuziya səbəb olur. 1905-ci ildə A.Eynşteyn

Broun hərəkətinin nəzəriyyəsini verdi. O, statistik mexanika qanunlarına əsaslanaraq radiusu r – olan sterik hissəciklərin özlülüyü μ – olan mühitdə diffuziyası üçün aşağıdakı ifadəni aldı:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\mu r} \quad (16.7)$$

Burada: D – diffuziya əmsalı

N – Avogadro ədədidir.

Broun hərəkəti nəzəriyyəsində molekulların orta kvadratik sürəti

əvəzinə hissəciklərin orta yerdəyişməsi ($\pm \Delta$) anlayışı daxil edilir. Orta yerdəyişmə iki ardıcıl müşahidə arasındakı müddətdə (t) hissəciklərin vəziyyətinin proyeksiyaları arasındakı məsafənin orta qiymətidir. A.Eynşteyn göstərmişdir ki, orta yerdəyişmə ilə diffuziya əmsalı arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (16.8)$$

Bu ifadə orta yerdəyişmənin təcrübi alınmış qiymətinə əsasən diffuziya əmsalını hesablamağa imkan verir.

Eynşteyn nəzəriyyəsi J.Perrenin tədqiqatları ilə təsdiq olundu. O, hissəciklərin orta yerdəyişməni təcrübi təyin etməklə T və μ -nun məlum qiymətlərində Avogadro ədədini hesablayaraq, çox yaxşı nəticə aldı $N=6,5 \cdot 10^{23}$.

Beləliklə, sübut olundu ki, kolloid hissəciklərin dispersion mühitdə molekullarının həqiqi məhlulda hərəkəti eyni molekulyar – kinetik qanunauyğunluqlara tabedir.

Fərq yalnız ondadır ki, kolloid məhlullarda həm hissəciklərin ölçüləri, həm də özlülük həqiqi məhlullardan qat-qat yüksək olduğundan, onlarda diffuziya həqiqi məhlullarla müqayisədə çox zəifdir.

§ 78. SEDİMENTASIYA

Ağırılıq qüvvəsinin təsiri altında kolloid sistemdə dispers faza hissəciklərinin çökməsi prosesi sedimentasiya, yüngül dispers faza hissəciklərinin səthi qalxması isə əks-sedimentasiya adlanır.

Radiusu r olan kürəşəkilli hissəciklərinin mayedə çökmə hərəkəti zamanı ona təsir edən sürtünmə qüvvəsi

$$F = 6 \pi \mu r v \quad (16.9)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada v – çökmə sürətidir. Hissəciklərin mühitdə effektiv çəkis (G) isə

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \rho) g \quad (16.10) \text{ –dir.}$$

Burada; d - hissəciklərin sıxlığı;

ρ – mühitin sıxlığı;

g – sərbəstdüşmə təcildir;

$F = G$ olduqda çökmə sürəti sabit olur. Onda (16.9) və (16.10) ifadələrinə əsasən stasionar çökmə sürəti (sedimentasiya sürəti) üçün

$$V = \frac{2r^2(d - \rho)g}{9 \cdot \mu} \quad (16.11)$$

tənliyi alınır. Bu tənlikdən görünür ki, $d = \rho$ olduqda çökmə baş vermir, $v = 0$, əgər $(d - \rho) > 0$ olarsa $v > 0$, $(d - \rho) < 0$ olarsa $v < 0$ olur. Yəni, hissəciklərin sıxlığı mühitin sıxlığından çox olarsa onların çökməsi; $a = 0$ olarsa əks istiqamətli hərəkəti mayenin səthinə qalxması baş verir. Çökmə sürəti hissəciklərin ölçülərindən çox kəskin asılıdır. (16.11) ifadəsinə görə hissəciyin radiusu 100 dəfə artdıqda onun çökmə sürəti 10000 dəfə artır. Bu düstura əsasən, sedimentasiya sürətini ölçməklə hissəciklərin radiusunu hesablamaq olar.

Həmin üsulla, həmçinin, polidispers, yəni müxtəlif ölçülü dispers fazaya malik olan kolloid sistemlərdə hissəciklərin paylanması tədqiq edilir. Bu tədqiqat üsulu sedimentasiya analizi adlanır.

Sedimentasiya prosesinə, hissəcikləri “məhlulun” bütün həcmində bərabər paylamağa çalışan broun hərəkəti mane olur. Hissəciklərin ölçüləri kiçik olduqca onların broun hərəkəti intensivləşir. Hər iki prosesin eyni zamanda baş verməsi nəticəsində kolloid məhlulda sedimentasiya tarazlığı yaranır. Sedimentasiya tarazlığının xarakterinə görə kolloid məhlullar kinetik davamlı və kinetik davamsız olaraq iki qrupa bölünürlər. Əgər faza hissəcikləri məhlulun həcmində öz ölçülərinə görə paylanaraq, asılı vəziyyətdə qalarsa, belə sistem kinetik davamlı sistem adlanır, əksinə dispers faza hissəciklərinin əsas kütləsi nisbətən qısa müddət ərzində qabın dibinə çökərsə (və ya səthə qalxarsa), belə sistem kinetik davamsız hesab edilir.

Kinetik davamlılıq gipsometrik qanunla xarakterizə edilir.

$$h = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{Nmg} \left(\frac{\mu}{\mu - \mu_0} \right) \quad (16.12)$$

Burada: h – hissəcik qatılığının n_1 -dən n_2 -yədək dəyişdiyi mühit təbəqəsinin hündürlüyü;

N - Avaqadro ədədi;

m – hissəciyin kütləsi;

g - sərbəstdüşmə təcili;

μ – dispers faza maddəsinin xüsusi çəkisi;

μ_0 – dispers mühitin xüsusi çəkisidir.

(16.12) düsturuna əsasən dispers faza hissəciklərinin kütləsini və radiusunu hesablamaq olar.

J.Perren hissəciklərin ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə kolloid məhlulun həcmində hündürlüyə görə paylanması təcrübi öyrənməklə bu düstura əsasən Avaqadro ədədini hesablamış və yaxşı nəticə ($N=6,82 \cdot 10^{23}$) almışdır. Beləliklə, kolloid sistemlər üçün gipsometrik qanunun doğruluğu təsdiq edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, hətta çox yüksək kinetik davamlılığa malik kolloid sistemlərdə də, ağırlıq qüvvəsini daha yüksək mərkəzəqaçma qüvvəsi ilə əvəz etməklə, hissəcikləri çökdürmək olar. Bu fikri ilk dəfə olaraq 1913-cü ildə A.Dumanski irəli sürmüşdür. O, kolloid sistemlərdə dispers faza hissəciklərini çökdürmək üçün sentrifudadan istifadə etmişdir. 1923-cü ildə T.Svedberq ultrasentrifuqa ixtira etməklə çox böyük mərkəzəqaçma qüvvəsi almağa və çox kiçik kolloid hissəcikləri belə çökdürməyə müvəffəq olmuşdur. Müasir ultrasentrifuqalarda nəinki kolloid hissəcikləri, hətta yüksəkmolekullu birləşmələri və zülalları da çökdürmək mümkündür.

Suallar və çalışmaları

1. Kolloid məhlullar adi məhlullardan nə ilə fərqlənir?
2. Tindal effekti nədir?
3. Nefelometriya nədir? Reley tənliyini yazın.
4. Niyə kolloid sistemdən keçən ağ işıqda narıncı qırmızı şüalar üstünlük təşkil edir.
5. Niyə eyni molyar qatılıqlı kolloid məhlulda osmos təzyiqi həqiqi məhlula nəzərən xeyli kiçik olur.
6. Sedimentasiya nədir? Sedimentasiya sürəti dispers faza və mühitin sıxlığından necə asılıdır?

XVII FƏSİL

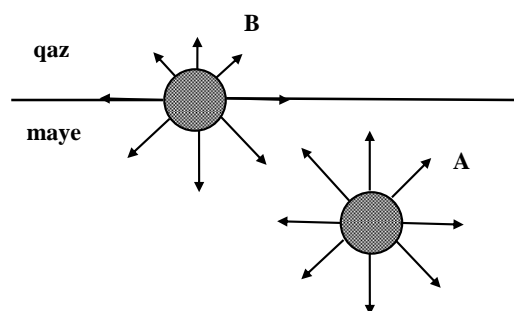
SƏTH HADİSƏLƏRİ

§ 79. SƏTH HADİSƏLƏRİ VƏ ADSORBSİYA

Heterogen sistemlərdə təmasda olan fazaların toxunma sərhədlərində səth təbəqələrinin xüsusiyyətləri ilə əlaqədar baş verən proseslər, müşahidə olunan effektlər səth hadisələri adlanır. Səth hadisələrini iki qrupa bölmək olar:

1. Fazaların toxunma səthlərinin formasının dəyişməsi ilə əlaqədar olan hadisələr (kapilyar hadisəsi, islatma, yapışma, səthdə yayılma və s.).
2. Səth təbəqəsinin tərkibinin dəyişməsi ilə əlaqədar olan hadisələr (adsorbsiya hadisələri).

Fazanın daxilində və səthində yerləşən hissəciklər (molekul, ion) öz energetik vəziyyətinə və faza oriyentasiyasına görə bir-birindən fərqlənir. Daxildə yerləşən hissəciklərə təsir edən cazibə qüvvələri bütün istiqamətlərdə eyni olub, bir-birini kompensə etdiyi halda, fazanın səthində, daha doğrusu, onun başqa bir faza ilə sərhəddində yerləşən hissəciklərə təsir edən qüvvələr müxtəlif olur. Çünki təmasda olan fazaların xassələri (sıxlıq, polyarlıq dərəcəsi və s.) fərqlidir. Məsələn, mayenin qaz faza ilə sərhəddində yerləşən hissəciklər maye faza tərəfindən daha güclü cəzb olunur (şəkil 42).



Şəkil 42. Mayenin həcmində (A) və səthində (B) olan molekula təsir edən qüvvələr

Ümumi halda səthdəki hissəciklərə təsir edən cazibə qüvvələri səth müstəvisinə perpendikulyar olur və onları molekullararası cazibə daha qüvvətli olan fazanın daxilinə çökür. Vahid səthə düşən bu qüvvə daxili təzyiq adlanır.

Maddənin nonulyarlığı artdıqca daxili təzyiq də yüksəlir və səthin sahəsini azaltmağa çalışır. Əks proses, yəni səthin sahəsinin artırılması, daxili təzyiq qüvvələrinə qarşı iş görülməsini tələb edir. Sabit həcmdə və temperaturda tarazlıq şəraitində bu iş maksimal olub, sistemin səth enerjisini (F_s) artırır.

$$-dA_{\max} = dF_s = \sigma dS \quad (17.1)$$

Burada: σ - vahid səthə düşən səth enerjisi olub, səthi gərilmə adlanır. Sabit təzyiq və temperaturda səth enerjisi Gibbs sərbəst enerjisi ilə ifadə olunur.

$$dG_s = \sigma dS$$

(17.1) ifadəsinə görə, səthinin sahəsi S olan sistemin səth enerjisi

$$F_s = \sigma S \quad \text{olar.}$$

Fazaları nisbətən iriölçülü hissəciklərindən təşkil olunmuş heterogen sistemlərdə vahid həcmə düşən səth sahəsi (S_x – xüsusi səth) çox kiçik olduğundan, F_s – sistemin ümumi sərbəst enerjisinin cüzi hissəsini təşkil edir və nəzərə alınmır. Fəza hissəciklərinin ölçüləri kiçildikcə xüsusi səth və müvafiq olaraq, səth hadisələrinin rolu artır.

Xüsusi səth hissəciyin səthinin sahəsinin onun həcminə olan nisbətidir.

$$S_x = \frac{S}{V} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (17.2)$$

Fazanın xırdalanma dərəcəsini ifadə etmək üçün disperslik dərəcəsi (Z) anlayışından da istifadə edilir. Z – hissəciyin ölçüsünün (r) tərs qiyməti kimi təyin edilir:

$$Z = \frac{1}{r} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (17.3)$$

Disperslik dərəcəsi xüsusi səthlə düz mütənasibdir.

$$S_x = kZ \quad (17.4)$$

K – mütənasiblik əmsalıdır və hissəciyin formasından asılıdır. Asanlıqla göstərmək olar ki, kürə və kubik formalı hissəciklər üçün $k=6$.

Yüksək disperslik dərəcəsinə malik olan sistemlərdə izafi səth enerjisinin (və disperslik dərəcəsinin) azalmasına yönələn öz-özünə gedən proseslər müşahidə olunur.

Təmiz fərdi mayenin öz buxarı ilə toxunma səthinə baxaq. (17.1) ifadəsinə görə

$$\sigma = \frac{dF_s}{dS} \quad \text{və ya} \quad \sigma = \frac{F_s}{S} \quad (17.5)$$

Bu ifadədən görünür ki, mayenin səthi gərilməsini təcrübi olaraq, kapillyardan düşən maye damcısının çəkisinin (P), kapillyarın en kəsiyinin sahəsinə (S) bölməklə tapmaq olar:

$$\sigma = \frac{P}{S} = \frac{mg}{2\pi r}$$

Burada: m – maye damcısının kütləsi;

r – kapillyarın radiusu,

g - sərbəstdüşmə təcilidir.

Bir damcının kütləsi $m = v \cdot \rho / n$ olduğundan (n – mayenin V həcmindəki damcılarının sayı, ρ – mayenin sıxlığıdır.

$$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi r n} \quad (17.6)$$

Əgər yeni kapillyardan müxtəlif mayələrin eyni həcmli miqdarlarını növbə ilə buraxıb, damcılarının sayını tapsaq:

$$\frac{\sigma_{10}}{\sigma_{20}} = \frac{\rho_1 \cdot n_2}{\rho_2 \cdot n_1} \quad \text{və ya} \quad \sigma_{10} = \sigma_{20} \cdot \frac{\rho_1 \cdot n_2}{\rho_2 \cdot n_1} \quad (17.7) \text{ alırıq.}$$

(17.6) və (17.7) düsturlarına əsasən istənilən mayenin hava ilə sərhəddində səthi gərilməsini hesablamaq olar.

Səth enerjisi və səthi gərilmə temperaturdan, həmsərhəd fazaların və bu fazalarda həllolan maddələrin təbiətindən və qatılığından asılıdır. Temperatur artdıqca molekullarası cazibə qüvvələri zəiflədiyindən səthi gərilmə azalır.

D.İ.Mendeleyev bu fakta əsaslanaraq göstərmişdir ki, hər hansı maye üçün səthi gərilmənin sifra bərabər olduğu temperatur olmalıdır. Bu temperatur böhran temperaturu (kritik temperatur) adlanır və maye faza ilə qaz faza arasındakı sərhəddin itməsi ilə xarakterizə olunur.

Fərdi mayenin səthi gərilməsinin qiyməti onun polyarlıq dərəcə-sindən kəskin surətdə asılıdır. Bunu 14-cü cədvəldən görmək olar.

Cədvəl 14

Bəzi mayələrin öz doymuş buxarı ilə sərhəddində səthi gərilməsi

Maddə	$t^{\circ}C$	$\sigma \cdot 10^2, c/m^2$
Maye azot	-195	9,8
Heksan	20	18,4
Etil spirti	20	22,8
Benzol	20	28,8
Qliserin	20	28,8
Su	20	63,4
NaCl ərintisi	810	113

Molekullarası qarşılıqlı təsirin zəif olduğu qeyri-polyar mayələrin səthi gərilməsi polyar mayələrə nisbətən xeyli kiçik olur. Suyun yüksək

səthi gərilməsi hidrogen rabitəsinin mövcud olması ilə əlaqədardır. Nəhayət, ən yüksək səthi gərilmə duzların və metalarn ərintiləri üçün xarakterikdir. Bu hissəciklər arasında qüvvətli ion və metal rabitələri olması ilə izah edilir.

Bir-birində qarışmayan iki maye fazanın sərhəddində səthi gərilmə fazalararası səthi gərilmə adlanır.

Antonov qaydasına görə „maye-1“-„maye-2“ sərhəddində səthi gərilmə (σ_{12}) hər iki mayenin qarşılıqlı doymuş məhlullarının hava ilə sərhədlərində səthi gərilmələrinin fərqiə bərabərdir.

$$\sigma_{12} = \sigma_{10} - \sigma_{20} \quad (17.8)$$

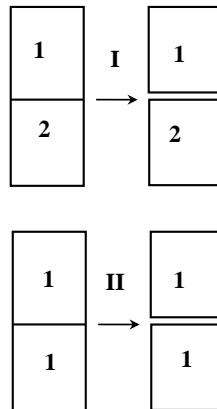
P.Rebinder göstərmişdir ki, səthi gərilmə təmasda olan fazaların polyarlıq dərəcələrinin fərqi artdıqca artır. „Maye-maye“ sərhəddində σ_{12} - mayələrin qarşılıqlı həllolması artdıqca azalır və təbəqələşmənin kritik nöqtəsində sıfıra bərabər olur.

§ 80. ADGEZIYA VƏ KOGEZIYA. İSLATMA. SƏTHDƏ YAYILMA VƏ KAPİLLYAR HADİSƏLƏRİ

Bir-biri ilə təmasda olan iki müxtəlif maye və ya bərk fazanın səthləri arasında cəzətmə müşahidə olunur. Bu hadisə adgeziya (yapışma) adlanır. Adgeziyanın miqdarı, ölçüsü, vahid yapışma səthinə malik olan iki fazanı ayırmaq üçün sərf olunan iş- adgeziya işidir.

Eyni bir fazanın həcmindəki molekullar arasındakı cəzətmə kogeziya adlanır.

Adgeziya və kogeziya işlərini hesablamaq üçün şəkil 43-də verilmiş sxemə baxaq.



Şəkil 43. Adgeziya və kogeziya işlərini hesablamaq üçün sxemlər

Toxunma səthinin sahəsi vahid olan 1 və 2 fazalarından ibarət sütunun tarazlıq şəraitində I sxem üzrə iki hissəyə bölünməsi zamanı görülməli maksimal iş (adgeziya işi)

$$A_a = \sigma_{10} + \sigma_{20} - \sigma_{12} \quad (17.9)$$

olar.

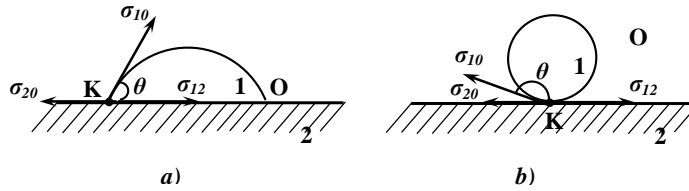
Çünki bu proses nəticəsində 1 və 2 fazaları arasındakı səth yox olur, əvəzinə bu fazaların hava ilə yeni sərhəd səthləri yaranır.

Oxşar olaraq, kogeziya işi üçün

$$A_k = 2 \sigma_{10} \quad (17.10)$$

yaza bilərik.

Bərk cisim (2) üzərinə hava mühitində (0) əlavə edilmiş maye damcısından (1) ibarət sistemə baxaq (şəkil 44 a,b).



Şəkil 44. Üç faza sərhədində tarazlıq:

a) islatma b) islatmama

Tarazlıq halında hər üç faza bir-birinə damcının perimetri üzrə toxunur. Onun üzərindəki hər hansı k nöqtəsinə təsir edən qüvvələr a) maye-qaz sərhədində σ_{12} -dir. Bu qüvvələr müvafiq səthləri kiçiltmək istiqamətində təsir göstərir.

$$\sigma_{12} - \sigma_{20} + \sigma_{10} \cos \theta = 0 \quad (17.11)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{20} - \sigma_{12}}{\sigma_{10}} \quad (17.12)$$

Bu ifadə Yunq tənliyi adlanır.

θ – islatma bucağıdır Əgər maye bərk cismi isladarsa θ iti bucaq olur (şəkil 44 a). Bu halda $\cos \theta > 0$ olduğu üçün (17.12)-yə əsasən $\sigma_{20} > \sigma_{1,2}$ alarıq. Maye bərk cismi islatmazsa (şəkil 44 b), $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$ və $\sigma_{1,2} > \sigma_{20}$ olur. Yəni, bərk cisim – hava sərhədində səthi gərilmədən böyük olarsa, maye bərk cismi isladır, əks halda islatmaz. İslatma şərtlərini A_a və A_k işarələri ilə ifadə etmək daha əlverişlidir. (17.9) və (17.11)-dən

$$A_a = \sigma_{10} (1 - \cos \theta) \quad (17.13)$$

(17.10) – u (17.13) – də nəzərə alsaq yaza bələrik:

$$\cos \theta = \frac{2A_a}{A_k} - 1 \quad (17.14)$$

Sonuncu ifadədən görünür ki, əgər mayenin kogeziya işi onun bərk cisimlə adgeziya işindən iki dəfədən də çox olarsa ($A_k > 2A_a$), islatma baş verməz, çünki bu halda $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ olur.

Nəhayət, əgər $A_a \geq A_k$ olarsa, $\cos \theta = 1$ və $\theta = 0$ olar. ($\theta < 0$ halının fiziki mənası yoxdur). Bu hal 1 – fazanın 2 – bərk cisminin səthində yayılmasına uyğundur.

Beləliklə, mayenin bərk cismin üzərində (və ya başqa maye faza üzərində) yayılması üçün onun kogeziya işi çox kiçik olmalıdır.

(17.9) və (17.10) ifadələrini nəzərə almaqla $A_a \geq A_k$ şərti

$$\sigma_{20} - \sigma_{10} - \sigma_{12} \geq 0 \quad (17.15)$$

şəklində yazıla bilər. Əgər $\sigma_{1,2}$ kəmiyyətinin, bir qayda olaraq, σ_{10} və σ_{20} -dan çox kiçik olduğunu nəzərə alsaq deyə bilərik ki, maye səthi gərilməsi onun özünün səthi gərilməsindən yüksək olan maye üzərində yayılır ($\sigma_{20} > \sigma_{1,2}$).

Səthi gərilmələri kiçik olan qeyri-polyar mayələrin (üzvi maddələr) polyar mayələr (su) üzərində yayılmasını, səthi gərilməsi çox yüksək olan civə üzərində praktiki olaraq bütün mayələrin asanlıqla yayılmasını bununla izah etmək olar (cədvəl 14).

Suda həllolmayan mayələrin onun səthində yayılaraq çox nazik molekulaların ölçüləri tərkibində, təbəqələr əmələ gətirməsi praktikada çox rast gəlinən hadisədir. Belə təbəqələr monomolekulyar təbəqə və ya sadəcə monotəbəqə adlanır.

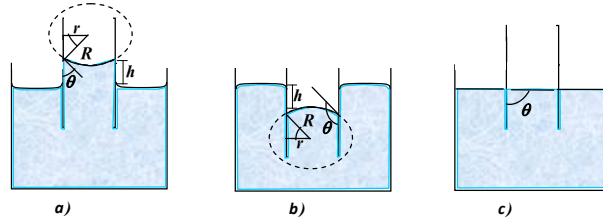
Mayenin yaxşı islatdığı ($\cos \theta > 0$) bərk səthlər liofil, islatmadığı ($\cos \theta < 0$) bərk səthlər liofob səthlər adlanır. Maye su olduqda müvafiq olaraq cisim səthləri hidrofilyar və hidrofob adlanır.

Bərk üzvi birləşmələrin əksəriyyəti hidrofob səthə malikdir. Qeyri-üzvi maddələrdən hidrofob səthə malik olanlara misal kimi kükürd, kömür, ağır metalların sulfidləri və s. göstərilə bilər.

Suda müxtəlif səthlərin islatmalarının müxtəlifliyi filizlərin zənginləşdirilməsində geniş istifadə olunur (flotasiya).

Bir sıra hallarda islatmanı azaltmaq lazım gəlir. Məsələn, tikinti materiallarının, yağış çətinin, plaşın və s.-nin suda islatması arzuolunmazdır. Bunun üçün müxtəlif üzvi və silisium üzvi birləşmələr əsasında hidrofob örtüklərdən istifadə edilir.

Maraqlı səth hadisələrindən biri də kapillyar hadisəsidir. Əgər suya nazik şüşə boru (kapillyar) salsaq, suyun öz-özünə onun daxilinə sorularaq öz ilkin səviyyəsindən müəyyən h–hündürlüyü qədər yuxarı qalxdığını müşahidə edərik (şəkil 45a).



Şəkil 45. Kapillyar hadisələrini əks etdirən sxemlər:
a) $\theta < 90^\circ$ (kapillyar qalxma), b) (kapillyar enmə), c) $\theta = 90^\circ$

Şüşəni yaxşı isladan başqa mayelərlə təcrübə də eyni nəticə verir. Lakin şüşə kapillyar onu islatmayan mayeyə (məs. civəyə) salındıqda və ya suya hidrofob səthli kapillyar (məs., polietilen) salındıqda əks hadisə müşahidə olunur. Kapillyar daxilinə mayenin daxil olması çətinləşir, onun kapillyar daxilində səviyyəsi qabdakı səviyyədən aşağı olur (şəkil 45b). Bu proseslər kapillyar hadisələri adlanır və kapillyar təzyiqi ilə əlaqədardır.

45-ci şəkildəki sxemləri şəkil 44-lə müqayisə etməklə (17.14) ifadəsinə əsaslanmaqla kapillyar hadisəsini kapillyarda mayenin səthinin əyriliyinin istiqaməti adgeziya və kogeziya işləri ilə izah edək.

Aşağıdakı hallara baxaq:

- 1) $\theta < 90^\circ$ (şəkil 45a). Bu halda $\cos \theta > 0$ və $A_a > A_k$ olur. Deməli, adgeziya işi kogeziya işindən böyük olarsa kapillyar qalxma baş verir və bu zaman kapillyarda mayenin səthi çökük olur.
- 2) $\theta > 90^\circ$ (şəkil 45b). Bu halda $\cos \theta < 0$; $A_a < A_k$, yəni mayenin kogeziya işi onun kapillyarın materialı ilə adgeziya işindən çox olarsa, kapillyar enmə baş verir və mayenin kapillyarda səthi qabarıq olur.
- 3) $\theta = 90^\circ$ (şəkil 45c). Bu kapillyar hadisəsinin baş vermədiyi xüsusi halıdır və $A_a = A_k$ olduqda müşahidə olunur.

Kapillyar qalxmanın və kapillyar enmənin mühüm miqdarı xarakteristikası kapillyar təzyiqidir. Kapillyar təzyiqini (P_k) Laplas tənliyinə əsasən hesablamaq olar.

$$P_k = \frac{2\sigma}{r} \quad (17.16)$$

r – kapillyarda mayenin səthinin əyrilik radiusudur.

Qabarıq səthdə bu radius mayenin daxilinə istiqamətlənmiş olur və mübət qiymət alır ($r > 0$). Bu halda (17.16) ifadəsinə görə kapillyar

təzyiqin qiyməti də müsbət olur və xarici təzyiqdə toplanaraq maye səthinə olan ümumi təzyiqi artırır, kapillyar enmə baş verir.

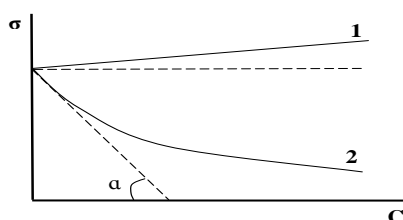
Çökük səth üçün $r < 0$ və $P_k < 0$ olduğundan, kapillyar təzyiq xarici təzyiqə əks istiqamətdə yönəlir və onu azaldır. Bu isə kapillyar qalxmaya səbəb olur. Kapillyar hadisəsinə başqa planda da yanaşmaq olar. Aydın ki, buxarlanma müstəvi səthə nisbətən qabarıq səthdə asan, çökük səthdə isə çətin gedir. Çünki düz səthlə müqayisədə qabarıq səthdəki hər molekulu maye fazada daha az molekul əhatə edir, çökük səthdəki molekulun isə maye fazada qonşuları daha çoxdur. Bu qanunauyğunluğu Tomson (V.Kelvin) tənliyi əks etdirir.

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{2M}{RT\rho \cdot r}$$

Burada, $\Delta P/P$ - doymuş buxar yəzyiqinin müstəvi səthə nəzərən nisbi dəyişməsi, τ - kapilyarın radiusu, M və ρ - mayenin molekul kütləsi ilə sıxlığıdır

§ 81. SƏTHİ AKTİVLİK. DÜKLO-TRAUBE QAYDASI

Məhlulun səthi gərilməsi, bir qayda olaraq, təmiz həlledicidən fərqlənir və qatılıqdan asılı olaraq dəyişir. Bu dəyişikliyi ifadə etmək üçün səthi gərilmənin sabit temperaturda asılılıq qrafiki – *səthi gərilmə izotermii* qurulur. Sulu məhlulların səthi gərilmə izotermiləri $d\sigma/dc$ - törəməsinin işarəsinə görə 2 əsas tipə bölünürlər (şəkil 46).



Şəkil 46. Həll olan maddələrin suyun səthi gərilməsinə təsiri:

- 1-SİM molekulları
- 2-SAM molekulları

1) $\frac{d\sigma}{dc} \geq 0$, yəni həllolma səthi gərilməni zəif artırır. Bu hal

qüvvətli qeyri-üzvi elektrolitlərin sulu məhlullarında müşahidə olunur (şəkil 46, 1-ci əyrisi). Belə məhlullarda həllolan maddə ionlarının səthdə qatılığının artması səthi gərilməni artırır, çünki hissəciklər arasında cazibə artır. Lakin ionlar yüksək hidratlaşma enerjisinə

malik olub, məhlulun həcminə daha intensiv cəzb olunduğundan, səth təbəqəsində ionların qatılığı həcmə nisbətən xeyli az olur. Bu səbəbdən belə məhlulların səthi gərilməsi təmiz suya nisbətən kəskin deyil, azacıq artır. Həllolması mayenin səthi gərilməsinə belə təsir edən maddələr *səthi inaktiv maddələr* (SİM) adlanır;

2) $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, yəni həllolma səthi gərilməni azaldır (şəkil 46, 2-ci əyrisi).

Bu hal suda polyar üzvi maddələrin həll edilməsi zamanı müşahidə olunur. Həll olması zamanı səthi gərilməni azaldan maddələr *səthi aktiv maddələr* (SAM) adlanırlar. Ən tipik SAM-tərkibində polyar qruplar olan qeyri-simmetrik quruluşu üzvi birləşmələrdir.

Belə birləşmələrin molekullarının karbohidrogen zənciri polyar su molekulları tərəfindən itələnir (hidrofobdur), polyar qrup isə, əksinə cəzb olunur (hidrofiledir). Bu səbəbdən SAM molekulunun polyar qrupu (-OH, -COOH, NH₂ və s.) polyar mühitdə (suda), karbohidrogen zənciri isə qeyri-polyar mühitdə (havada, səthdə) yerləşməyə «çalışır». Nəticədə SAM molekulları suyur həcmində deyil, əsasən səthində toplanır və onların qeyri-polyar zəncirləri səthi gərilməni azaldır.

Səthi aktiv maddələrin səthi gərilməni azaltmaq qabiliyyətinin miqdarı ölçüsü səthi aktivlikdir. Səthi aktivlik Gibbsin şərafinə G hərfi ilə işarə olunur:

$$G = \frac{d\sigma}{dC} (c \cdot m/mol) \quad (17.17)$$

Bu ifadəyə görə, səthi aktivlik –SAM qatılığının vahid qədar dəyişməsi zamanı səthi gərilmənin azalmasıdır. Səthi aktivlik SAM molekullarının polyar hissəsinin təbiətindən və qeyri-polyar hissəsinin quruluşundan və ölçülərindən asılıdır.

Molekulun qeyri-polyar hissəsinin səthi aktivliyə təsirinin qanunauyğunluğu homoloji sıralarda aydın nəzərə çarpır. Q.Düklo və P.Traube bu qanunauyğunluğu aşkar etmiş və aşağıdakı kimi ifadə etmişlər.

(Düklo – Traube qaydası): doymuş yağ turşularının və spirtlərin sıralarında karbohidrogen zəncirinə bir CH₂ qrupunun əlavə edilməsi ilə homoloqun səthi aktivliyi 3-3,5 dəfə artır. Bu qaydaya görə qonşu homoloqlar üçün

$$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n} = 3-3,5 \quad (17.18)$$

β – Traube əmsalı adlanır. Düklo – Traube qaydası həllolan SAM üçün geniş qatılıq intervalında yaxşı ödənilir. $\sigma - f(c)$ asılığının qatılığın kiçik qiymətlərində xətti xarakter daşıyır. Yüksək qatılıqlarda isə tədricən

loqarifmik asılılığa küçir. Belə asılılığı B.A.Şişkovskinin empirik tənliyi yaxşı ifadə edir.

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1+Ac) \quad (17.19)$$

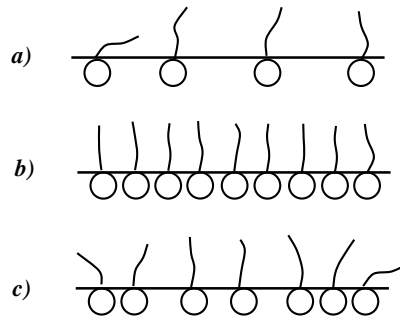
Təcrübədə səthi aktivlik, əsasən, qrafiki yolla təyin edilir. Bunun üçün səthi gərilmə izotermninin başlanğıc nöqtəsindən ona toxunan çəkiliş (şəkil 46). Toxunanın absis xətti ilə əmələ gətirdiyi bucağın (α) tangensi səthi aktiv maddənin qatılığının ən kiçik qiymətində səthi aktivliyi ($G_{\text{maks.}}$) verir:

$$G_{\text{maks.}} = - \frac{d\sigma}{(dC)_{C \rightarrow 0}}$$

Bir çox hallarda səthdə yayılma nəticəsində bütöv monotəbəqə deyil (şəkil 47b). səthdə bir-biri ilə kogeziya qüvvələri ilə bağlanmayan SAM molekullarının çox durulaşmış təbəqəsi yaranır (şəkil 47a). Belə təbəqədə yayılan maddə molekulları özünü ikiölçülü qaz kimi aparır. Onlar səthdə sərbəst hərəkət edir. Ona görə də belə təbəqələr müəyyən səthi təzyiqlə (π) xarakterizə olunur. Adi (üçölçülü) qazın sıxılması zamanı təzyiq artdığı kimi, səthin sahəsinin azalması ilə səthi təzyiq artır. Suyun səthindəki ikiölçülü qaz üçün səthi təzyiq

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$

Burada: σ_0 təmiz suyun, σ –isə nazik təbəqə ilə örtülmüş su səthinin səthi gərilməsidir.



Şəkil 47. Səth təbəqəsində SAM molekullarının yayılması:

a) ikiölçülü qaz; b) doymuş monotəbəqə; c) aralıq hal.

Səth təbəqəsinin sahəsi kiçildikcə səthi qatılıq artır, gərilmə isə azalır. Səthi qatılıq (Q) vahid səth sahəsinə düşən SAM mollarının sayı kimi təyin edilir.

$$Q = \frac{\eta}{S} \text{ (mol/m}^2\text{)}$$

Səthi qatılığın tərs qiyməti 1 mol maddənin tutduğu səthin sahəsinə bərabərdir.

$$S_m = \frac{1}{Q} = \frac{S}{n}$$

Çox seyrək səth təbəqəsində səthi təzyiq, Mendeleyev-Klapeyron tənliyinə oxşar olaraq

$$\pi S = nRT \quad (17.20)$$

tənliyi ilə ifadə olunur.

§ 81 A. SORBSİYA. ADSORBSİYA. ADSORBSİYA İZOTERMLƏRİ

Məhlulların səth təbəqəsində qatılıq, bir qayda olaraq, həcmdəki qatılıqdan fərqlənir. Bu fərqi yaradan proses, yəni maye və bərk fazaların səth təbəqələrində qatılığın öz-özünə artması və ya azalması adsorbsiya adlanır. Adsorbsiyaolunan maddə adsorbat və ya adsorbtiv, adsorbsiya edən maddə isə adsorbent adlanır. Adsorbsiya aşağıdakı faza sərhədlərində müşahidə olunur (əvvəlcə adsorbent göstərilir): maye – qaz, maye – maye, bərk – qaz, bərk – maye. Adsorbentin aqreqat halına görə bunları iki qrupa bölmək olar:

1. mayenin səth təbəqəsində adsorbsiya;
2. bərk adsorbent üzərində adsorbsiya.

Səth təbəqəsində adsorbatın adsorbent həcmindəkinə nəzərən izafi və ya çatışmayan miqdarı vahid səthə düşən molların sayı (və ya kütlə) ilə ifadə olunur və Gibbs adsorbsiyası, yaxud izafi adsorbsiya adlanır. Gibbs adsorbsiyası Q hərfi ilə işarə edilir.

Adsorbentin səthdə qatılığı həcmdəki qatılıqdan yüksək olarsa ($Q > 0$), bu müsbət adsorbsiya, əksinə ($Q < 0$) olduqda isə mənfi adsorbsiya adlanır. Praktikada yalnız müsbət adsorbsiya araşdırıldığından, adsorbsiya termini, adətən, müsbət adsorbsiyaya aid edilir.

Adsorbsiya daha ümumi proses olan sorbsiyanın formalarından biridir. Sorbsiya dedikdə qazların və ya həllolan maddələrin bərk və ya maye maddələr tərəfindən udulması prosesləri nəzərdə tutulur. Udan maddələr sorbent, udulanlar sorbat və ya sorbtiv adlanır. Sorbsiya prosesinə adsorbsiyadan başqa adsorbsiya və kapillyar kondensləşmə hadisələri də aid edilir.

Qazın və ya buxarın, bərk maddə və ya maye tərəfindən udularaq, onun bütün həcminə yayılması hadisəsinə adsorbsiya deyilir. CO_2 və NH_3 qazlarının suda həll olması adsorbsiyaya misal göstərilə bilər.

Bərk sorbentin məsamələrində udulan buxarın mayeləşməsi kapillyar kondensləşmə adlanır. Bu prosesin mühüm xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, əgər maye sorbent isladırsa, kapillyar məsamələrdə onun səthi çökük olduğundan, düz səthə nisbətən aşağı buxar təzyiqinə malik olur.

Adsorbsiya prosesi, adsorbat-adsorbent qarşılıqlı təsirinin təbiətinə görə iki qrupa: fiziki və kimyəvi adsorbsiyaya bölünür. Sonuncu xemosorbsiya da adlanır.

Kimyəvi adsorbsiya zamanı adsorbat molekulları adsorbentin səthi ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olub, səthi kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir. Kimyəvi adsorbsiyanın daha mühüm xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, o, fiziki adsorbsiyaya nisbətən kiçik sürətlidir.

Məhz bu səbəbdən bəzən xemosorbsiya „aktivləşmiş sorbsiya“ adlanır. Fiziki adsorbsiyadan fərqli olaraq, kimyəvi adsorbsiya, adətən dönməyən prosesdir.

Adsorbsiyanı ifadə etmək üçün Gibbs adsorbsiyası (Q) ilə yanaşı mütləq adsorbsiya (A) anlayışından da istifadə edilir. Mütləq adsorbsiya, adsorbentin vahid səthi və ya vahid kütləsi tərəfindən udulmuş adsorbatın izafi deyil, bütün miqdarını göstərir. Bir çox hallarda adsorbentin həcmində adsorbatın qatılığı cüzi olduğundan $Q=A$ olur.

Verilmiş adsorbent-adsorbat cütü üçün A (və ya Q) iki əsas termodinamik parametrdən temperatur və təzyiqdən (məhlullar üçün qatılıqdan) asılıdır. Bu üç kəmiyyəti əlaqələndirərək funksional asılılıq $f(A, P, T)$ və ya $f(Q, C, T)$ adsorbsiya tənliyi adlanır. Adətən, adsorbsiya parametrlərdən birinin sabit qiymətində öyrənilir. Sabit temperaturda alınan $A=f(P)_T$, və ya $Q=f(C)_T$ tipli tənliklə adsorbsiya izotermi adlanır.

Müəyyən edilmişdir ki, çox kiçik təzyiqlərdə adsorbsiya izotermi düz xətlidir.

$$A=kP: A=kC \quad (17.21)$$

(17.21) ifadələri adsorbsiya üçün Henri tənliyi, k-sabiti isə Henri sabiti adlanır. Henri sabiti adsorbsiyanın intensivliyini xarakterizə edir.

Maye-maye və maye-qaz sərhədlərində adsorbsiya. Gibbsin adsorbsiya tənliyi

Suda SAM həll edildikdə suyun səth təbəqəsində həllolan maddənin, SİM həll edildikdə isə həlledicinin izafi miqdarı toplanır və adsorbsiya baş verir.

Məhlulun səth təbəqəsi ilə həcmi arasındakı qatılıqlar fərqi sistemdə osmos təzyiqi yaranmasına səbəb olur. Məhz osmos təzyiqi, diffuziya nəticəsində səth təbəqəsinin və həcmnin tərkibinin eyniləşməsinin qarşısını alır. Sistemdə yaranan dinamik tarazlıq halı adsorbsiya tarazlığı Gibbs

tərəfindən öyrənilmişdir. O, 1878-ci ildə maye-maye və maye-qaz sərhədlərində adsorbsiya miqdarı ilə səthi gərilmə arasında əlaqənin riyazi ifadəsini almışdır.

Fərz edək ki, qatılığı C , səthi gərilməsi σ olan məhlulun buxar faza ilə sərhəd səthinin S sahəsində həllolan maddənin izafi miqdarı bir moldur. Onda Gibbs adsorbsiya,

$$Q = \frac{1}{S} \text{ (mol/m}^2\text{)} \quad (17.22)$$

olar.

Əgər səthə məhlulun həcmindən sonsuz kiçik miqdar (dC) maddə götürsək, səthi gərilmə $d\sigma$ qədər dəyişər. (17.21) ifadəsinə görə bu zaman səth enerjisi $dF=Sd\sigma$ qədər artar. Bu artım məhlulun səthində və həcmində qatılıqlar fərqi təmin edən osmos təzyiqinə (π) qarşı görülən iş bərabərdir. Məhlulun həcmi V , osmos təzyiqinin dəyişməsi $d\pi$ olarsa, görülən iş köçürmə işi

$$A = -Vd\pi = Sd\sigma \text{ olar.}$$

Vant-Hoff tənliyinə ($\pi = CRT$) görə $d\pi = RTdC$. Digər tərəfdən $V = \frac{\phi}{C}$ olduğundan

$$Sd\sigma = -RTVdC = -RT \frac{dC}{C}$$

(17.22) ifadəsini burada nəzərə alsaq yaza bilərik:

$$\frac{d\sigma}{Q} = -RT \frac{dC}{C} \text{ və ya } Q = \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (17.23)$$

(17.23) ifadəsi Gibbssin adsorbsiya tənliyi adlanır.

Gibbssin adsorbsiya tənliyindən görünür ki, $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ olduqda $Q > 0$, yəni həllolma səthi gərilməni azaldırsa, səth təbəqəsində həllolan maddənin (SAM) həcmə nəzərən izafi miqdarı toplanır (müsbət adsorbsiya).

Əksinə $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ olduqda $Q < 0$ olur. Yəni, həllolma səthi gərilməni artırarsa, səth təbəqəsində həllolan maddənin (SİM) qatılığı həcmindəkinə nisbətən azdır (mənfi adsorbsiya).

§ 82. BƏRK ADSORBENTLƏR ÜZƏRİNDƏ ADSORBSIYA. ADSORBSIYA NƏZƏRİYYƏSİ

Bərk adsorbentlər böyük xarici, yaxud daxili səthə malik olan və təmasda olduğu maye və ya qazları adsorbsiya edə bilən təbii, süni materiallardır.

Lənqmürün monomolekulyar adsorbsiya nəzəriyyəsi – 1915-ci ildə İ.Lənqmür aşağıdakı müddəaları əsas tutaraq adsorbsiya izoterminin tənliyini almışdır.

1. Adsorbsiya qüvvələri kimyəvi təbiətlidir və nisbətən qısa məsafələrdə təsir göstərir.
2. Adsorbsiya adsorbentin bütün səthində deyil, onun səthinin çıxıntılarında yerləşən aktiv mərkəzlərdə gedir.
3. Adsorbsiya olunmuş molekullar adsorbentin səthində hərəkət etməyib, aktiv mərkəzlərdə fiksə olunmuş vəziyyətdədir və bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə deyillər.
4. Aktiv mərkəzlər doyma xassəsinə malikdir. Hər aktiv mərkəz bir adsorbat molekulu saxlaya bilər. Ona görə də, belə adsorbsiya nəticəsində adsorbentin səthində monomolekulyar təbəqə əmələ gəlir.
5. Adsorbsiya olunmuş molekul müəyyən müddətdən sonra aktiv mərkəzdən qopur – desorbsiya edir, onun yerini yeni adsorbat molekulu tutur və s. Nəticədə sistemdə dinamik adsorbsiya tarazlığı yaranır.

Fərz edək ki, adsorbentin səthi sabit temperaturda qazla təmasdadır və sistem adsorbsion tarazlıq halındadır. Onda vahid zamanda adsorbsiya olunan qaz molekullarının sayı desorbsiya olunan molekulların sayına bərabərdir.

$$V_{ads.} = V_{des.}$$

Adsorbentin səthinin ümumi sahəsini vahid qəbul edək. Onun adsorbat molekulları ilə tutulmuş hissəsini θ ilə işarə edək. Onda səthin boş hissəsi $(1-\theta)$ olar. Aydındır ki, θ – fiziki mənaca adsorbsiya olunmuş maddə miqdarının (A) maksimal adsorbsiyaya (A_{∞}) nisbətində bərabərdir.

$$\theta = \frac{A}{A_{\infty}} \quad (17.24)$$

Adsorbsiya sürəti qazın təzyiqi (P) və adsorbentin səthinin boş olan hissəsinin sahəsi ilə düz mütənasibdir.

$$V_{ads.} = k_{ads.} P \cdot (1-\theta) \quad (17.25)$$

Desorbsiya sürəti isə səthdə adsorbsiya olunmuş molekulların sayı və deməli, səthin tutulmuş hissəsinin sahəsi ilə düz mütənasibdir:

$$V_{des.} = k_{des.} \cdot \theta \quad (17.26)$$

$V_{ads.} = V_{des.}$ olduğu üçün $k_{ads.} P (1-\theta) = k_{des.} \theta$. Bu ifadənin hər iki tərəfini $k_{des.}$ sabitinə bölüb, $k_{ads.}/k_{des.} = k$ qəbul etsək, θ -nı tapsaq və (17.24) ifadəsini nəzərə alsaq:

$$\theta = \frac{k_p}{k_p + 1} \text{ və ya } \frac{A}{A_\infty} = \frac{k_p}{k_p + 1} \text{ olar.} \quad (17.27)$$

$$\text{Buradan } A = A_\infty \frac{k_c}{k_p + 1} \quad (17.28)$$

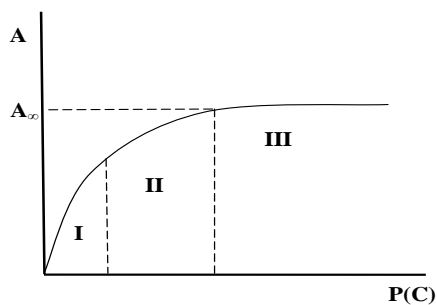
Məhluldan adsorbsiya üçün (17.28) tənliyində təzyiq məhlulun qatılığı ilə əvəz olunur.

$$A = A_\infty \frac{k_c}{k_c + 1} \quad (17.29)$$

(17.28) və (17.29) Lənqmürün adsorbsiya izotermi tənlikləri adlanır. Temperaturun artması ilə desorbsiya güclənir, k –azalır. A_∞ - sabit kəmiyyət olub, adsorbentın maksimal tutumunu, maksimal adsorbsiyayı göstərir. Onun qiyməti adsorbentın vahid səthinə düşən aktiv mərkəzlərin sayından, adsorbat molekullarının ölçülərindən asılıdır. Lənqmür tənliyinə görə qurulmuş adsorbsiya izotermi şəkil 48-də verilir.

Bu qrafik monomolekulyar adsorbsiya halı üçün təcrübi nəticələrə uyğun gəlir. Lənqmür izotermi üç hissəyə bölmək olar (şəkil 48 I-III sahələr). Adsorbatın kiçik qatılığında $k_c \ll 1$ olduğunu nəzərə alsaq (17.29) tənliyi $A = A_\infty \cdot k_c = k^1 c$ şəklində yazıla bilər.

Bu ifadə adsorbsiyanın Henri tənliyidir və şəkil 48-də I sahəsini (əyrinin xətti hissəsini) əks etdirir.



Şəkil 48. Lənqmürün monomolekulyar adsorbsiya izotermi

Yüksək qatılıqlarda $k_c \gg 1$ olduğundan (17.29)-dan

$$A = A_\infty - \text{ alınar.}$$

Bu hal adsorbentın səthinin adsorbat molekulları ilə tam tutulmasına – doyma halına uyğundur (şəkil 48-də III-sahə). Qatılığın aralıq qiymətlərində isə izoterm əyri xətlidir (şəkil 48-də II-sahə).

Bu asılılığı (17.28) və (17.29) ilə yanaşı, təzyiqin və ya qatılığın kəsr üstü ilə də ifadə etmək olar.

$$A = A_{\infty} P^n \quad \text{və ya}$$

$$A = A_{\infty} C^{\frac{1}{n}} \quad (17.30)$$

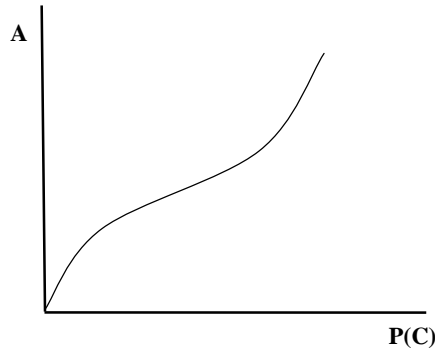
K və A_{∞} sabitlərini tapmaq üçün vahidi (17.28) tənliyinin hər iki tərəfinə bölüb düz xətt tənliyi almaq əlverişlidir.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \kappa} \cdot \frac{1}{C}$$

Bu tənlik $1/A \cdot 1/C$ koordinatlarında düz xətt verdiyindən A_{∞} və κ – qrafik yolla tapılır.

Polimolekulyar adsorbsiya. Polyani və BET nəzəriyyələri

Təcrübə göstərir ki, bir çox hallarda adsorbsiya izotermiləri Lənqmür izotermindən fərqli S şəkilli olur (şəkil 49).



Şəkil 49. Polimolekulyar adsorbsiya izotermi

Bu göstərir ki, adsorbatla doymuş monomolekulyar təbəqə üzərində yenidən adsorbsiya gedir. Polyani bu hadisəni izah etmək üçün 1915-ci ildə polimolekulyar adsorbsiya nəzəriyyəsini verdi. Həmin nəzəriyyəyə görə adsorbsiya kimyəvi deyil, fiziki qüvvələr hesabına baş verir. Adsorbent səthində aktiv mərkəzlər yoxdur. Adsorbsiya qüvvələri adsorbent səthində müəyyən məsafədə təsir göstərən potensial sahədən ibarətdir. Bu sahə bir adsorbat molekulunun ölçülərindən daha böyük məsafədə təsir edir. Polyani belə hesab edir ki, adsorbat molekulunun səth tərəfindən cəzb olunması adsorbsiya olunmuş molekulardan asılı deyil və adsorbsiya həcmi dolana qədər davam edir. Polyani nəzəriyyəsi adsorbsiya izotermi üçün riyazi ifadə vermir.

1935-1940-cı illərdə S.Braner, P.Emmet və E.Teller Lənqmür nəzəriyyəsini inkişaf etdirərək polimolekulyar adsorbsiyaya tətbiq etmişlər. Onların verdiyi ümumiləşmiş nəzəriyyə müəlliflərinin şərəfinə BET

nəzəriyyəsi adlandırılmışdır. Bu nəzəriyyəyə görə adsorbentin səthindəki hər aktiv mərkəz ardıcıl olaraq bir, iki, üç və s. molekul qəbul edə bilər. BET nəzəriyyəsinə görə hər adsorbat molekulu növləri adsorbsiya təbəqəsinin yaranması üçün adsorbsiya mərkəzi rolu oynayır və adsorbsiya olunmuş molekullar zəncirindən ibarət bir adsorbsiya kompleksi verir. Qonşu zəncirlər arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır.

§ 83. ELEKTROLİTLƏRİN ADSORBSİYASI

Zəif elektrolitlərin adsorbsiyası, əksər hallarda qeyri-elektrolitlərin adsorbsiyasından kəskin fərqlənir, adsorbat molekulyar halda olur. Qüvvətli elektrolitlər isə ionlar şəklində adsorbsiya olunur və bu prosesdə Vander-Vaals qüvvələri deyil, kimyəvi qarşılıqlı təsir qüvvələri həlledici rol oynayır. Odur ki, qüvvətli elektrolitlərin adsorbsiyası daha mürəkkəb təbiətlidir.

İon adsorbsiyası iki əsas mexanizm üzrə gedir:

1. ekvivalent və ya iondəyişmə adsorbsiyası;
2. ionların kristallar üzərində seçici adsorbsiyası.

Hər iki halda ionların adsorbsiyası bərk və maye fazaların sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bərk elektrolitlərin elektrolit məhlulu ilə sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsi iki yolla əmələ gəlir.

1. ionların kristalın səthində adsorbsiyası nəticəsində;
2. kristalın səth təbəqəsində ionlara dissosiasiya nəticəsində.

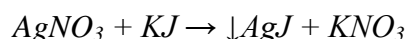
Bu proseslər elektrolit məhluluna salınmış elektrodun səthində ikiqat elektrik təbəqəsinin yaranmasına oxşayır.

İondəyişmə adsorbsiyası. Bu tip adsorbsiya onunla əlaqədardır ki, elektrolit məhlulunda praktiki olaraq həllolmayan adsorbentin səthində dissosiasiya baş verir. Kristalın səthindən müəyyən növ ionlar (kation və ya anion) qopub məhlula keçir. Əksinə kristal məhluldan bu ionlara ekvivalent miqdarda başqa növ ionları adsorbsiya edir və ikiqat elektrik təbəqəsi yaradır. Beləliklə, bərk adsorbentlə elektrolit məhlulu arasında iondəyişmə prosesi baş verir. İondəyişmə qabiliyyətinə malik olan sorbentlər ionitlər və ya iondəyişdiricilər adlanır. İonitlər turşu, əsas və amfoter xarakterli ola bilər. Turşu tipli ionitlər- kationitlər, əsasi tipli ionitlər isə anionitlər adlanır. İondəyişmə təbiətdə və texnikada çox geniş yayılmış prosesdir. O, süxurəmləgəlmədə, torpağın şoranlaşmasında, torpağa gübrələrin təsirində həlledici rol oynayır.

İonların seçici adsorbsiyası. Əksişərəli ionu məhlulda saxlamaqla, müəyyən növ ionun bərk adsorbentin səthində fiksə olunması prosesi

seçici adsorbsiya adlanır. Seçici adsorbsiya kimyəvi adsorbsiya prosesidir.

İonların kristallar üzərində seçici adsorbsiyası F.Panet və K.Fayans tərəfindən verilən aşağıdakı qaydaya tabe olur: o, ionlar daha çox adsorbsiya olunur ki, kristallik qəfəsə daxil olan əksişarəli ionla çətin həll olan duz əmələ gətirməsin. Məsələn,



reaksiyası üzrə məhluldan AgJ çökdürüldükdə, məhlulda çətin həll olaraq az miqdarda Ag^+ və J^- ionları qalır.

§ 84. XROMATOQRAFIYA

Adsorbsiya hadisəsinin və onunla əlaqədar olan proseslərin praktiki əhəmiyyəti haqqında məlumatlar verildi. Müasir elm və texnikada adsorbsiyanın ən mühüm tətbiq sahələrindən biri müxtəlif mürəkkəb tərtibli qarışıqların (maye və qaz halında) tərkib hissələrinə ayrılmasıdır.

Təcrübə göstərir ki, əgər çoxkomponentli qarışıq, içərisində bərk adsorbent dənəcikləri doldurulmuş borudan keçirilərsə, qarışıqın komponentlərinin hər birinin borudan keçmə sürəti, onun adsorbsiyasının qiyməti ilə müəyyən edilir. Yaxşı adsorbsiya olunan komponent adsorbent üzərində daha çox ilişib qalır və borudan gec keçir.

Bu hadisə ilk dəfə 1903-cü ildə M.Svet tərəfindən, bitki yarpaqlarından alınmış piqment ekstraktlarını ayırmaq üçün təcrübə apararkən kəşf edilmişdir. Qeyd olunan təcrübələrdə qarışıqın tərkib hissələrinə ayrılması komponentlərin müxtəlif rəngli olması ilə aşkar edildiyindən, M.Svet qarışığı ayırmanın bu üsulunu xromatoqrafiya adlandırdı. Komponentlərin fazalar arasında paylanma mexanizminə görə adsorbsion, iondəyişmə və paylayıcı xromatoqrafiya üsullarını fərqləndirirlər. Sonuncuda ayrılma – tərənəmz maye fazada tərənəmz faza komponentlərinin müxtəlif həllolma qabiliyyətinə əsaslanır. Tərənəmz və tərənəmz fazaların aqreqat hallarına və paylanma mexanizminə görə xromatoqrafiyanın aşağıdakı əsas növlərini qeyd etmək olar:

1. Qaz və ya qaz adsorbsiya xromatoqrafiyası;
2. Qaz-maye xromatoqrafiyası;
3. Maye xromatoqrafiyası.

Son illərdə xromatoqrafiyanın yeni növü olan maye xromatoqrafiyası geniş yayılmışdır.

Xromatoqrafiyanın başqa bir müasir modifikasiyası nazik təbəqə xromatoqrafiyasıdır.

§ 85. KOLLOİD SİSTEMLƏRİN DAVAMLILIĞI

Termodinamik baxımdan kolloid sistemlər davamsızdır. Kolloid sistemlərin davamlılığı problemi kolloid kimyanın ən mühüm problemi.

Diffuzion mühitdə olan dispers faza hissəcikləri bir tərəfdən sedimentasiyaya, digər tərəfdən isə diffuziyaya məruz qalır. Bu proseslər tarazlaşdıqda kolloid sistem davamlı olur.

N.Peskov 1920-ci ildə kolloid sistemlərin davamlılığının iki tipini fərqləndirməyi təklif etmişdir:

1. Kinetik davamlılıq;
2. Aqreqativ davamlılıq.

Koaqulyasiya kolloid hissəciklərin daha iri aqreqatlar yaratmaqla bir-birinə yapışması və nəticədə kinetik davamlılığını itirməsi koagulyasiya adlanır.

Kolloid məhlulların koagulyasiyası müxtəlif faktorların təsiri ilə əlaqədar ola bilər.

§ 86. ELEKTROLİTLƏRİN TƏSİRİ İLƏ KOAQULYASIYA

Koaqulyasiya prosesinə elektrolitlərin təsiri koagulyasiya qaydaları adlandırılan bir sıra empirik qanunauyğunluqlara tabe olur:

- İstənilən elektrolit koagulyasiyaya səbəb olur, lakin bunun üçün onun qatılığı müəyyən qiymətdən kiçik olmamalıdır. Elektrolitlərin koagulyasiya doğuran minimal qatılığı koagulyasiya həddi (r) adlanır.
- Yalnız yükünün işarəsi mitsella ionlarına əks olan ionlar koagulyasiya doğurur. İonun koagulyasiya doğurma qabiliyyəti onun yükünün artması ilə artır. Bu qanunauyğunluq Şultse-Qardi qaydası adlanır və qeyri-üzvi birləşmələrin ionları üçün yaxşı ödənilir.
- Üzvi ionlar qeyri-üzvi ionlara nisbətən daha güclü adsorbsiya olunur və daha yüksək koagulyasiya doğurma qabiliyyətinə malikdirlər. Onlar üçün Şultse-Qardi qaydası ödənilir.
- Yüklü vahid olan qeyri-üzvi ionların sırasında koagulyasiya doğurma qabiliyyəti solvatlaşma (hidratlaşma) dərəcəsinin artması ilə azalır. Məsələn, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ sırasında soldan sağa hidratlaşma zəifləyir, koagulyasiya doğurma isə güclənir. Bu sıralar liotron sıraları və ya Qofmeyster sıraları adlanır.
- Anionların koagulyasiya doğurma qabiliyyəti eyni yüklü kationlardan yüksək olur.
- Koaqulyasiya nəticəsində alınan çöküntüdə həmişə koagulyasiya doğuran ion olur.

Kolloid məhlulların elektrolitlərlə koagulyasiyasının iki növünü fərqləndirirlər:

1. Qatılıq koagulyasiyası;
2. Neytrallaşma koagulyasiyası.

Elektrolitlərlə koagulyasiyasının mexanizmini izah etmək üçün bir sıra nəzəriyyələr verilmişdir. Onların ən mükəmməli 1937-1941-ci illərdə L.Landau və B.Deryagin və onlardan asılı olmadan Hollandiya alimləri E.Ferbey və T.Overbek tərəfindən işlənib hazırlanmışdır, alimlərin familiyalarının baş hərfləri ilə DLFO nəzəriyyəsi adlanır.

Gel halında olan sistemi saxladıqda o, kolloid məhlula çevrilir, məhlul sakit qaldıqda isə əks proses gedir. Zol \rightleftharpoons gel tarazlığı tiksotropiya hadisəsi adlanır.

L.Landau və B.Deryagin koagulyasiya həddi üçün aşağıdakı tənliyi almışlar:

$$\eta = C \frac{E^3 (kT)^5}{A^2 e^2 z^6}$$

Burada, E – dielektrik nüfuzluğu;

k – Boltsman sabiti;

A – Vander-Vaals cazibəsi sabiti;

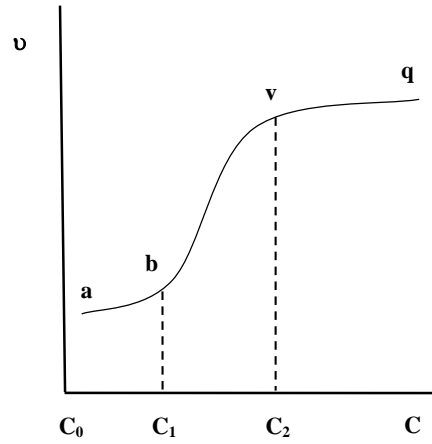
e – elektronun yükü;

z – koagulyasiya doğuran ionun yükü;

C – sabit kəmiyyətdir.

§ 87. KOAQULYASIYA SÜRƏTİ

Vahid zamanda koagulyasiyaya uğrayan maddə miqdarı koagulyasiya sürəti adlanır. Kolloid məhlula əlavə edilən elektrolitin miqdarından aslı olaraq koagulyasiya prosesini üç mərhələyə bölürlər. Bu mərhələlər koagulyasiya sürətinin elektrolitin miqdarından asılılıq əyrisi (şəkil 50) üzərində aydın seçilir.



Şəkil 50. Koaqulyasiya sürətinin qatılıqdan asılılığı

Əyrinin ab parçası gizli koaqulyasiyaya uyğun gəlir. Bu mərhələdə potensialın hesablanan qiyməti bütün hissəciklər üçün orta qiymətlidir. Elektrolit əlavə edildikdə potensialın fərdi qiymətlərinə görə belə hissəciklər koaqulyasiyaya uğrayır. Elektrolit əlavə edilməsi koaqulyasiya sürətini kəskin artırır (bv-parçası). Bu mərhələ oxşar koaqulyasiya adlanır. Potensial sıfır qiyməti aldıqdan sonra isə elektrolitin əlavə edilməsi koaqulyasiya sürətinə təsir etmir (vq parçası). Bu proses sürətli koaqulyasiya adlanır.

Sürətli koaqulyasiya prosesinin kinetik nəzəriyyəsi M.Smoluxovski tərəfindən verilmişdir. Smoluxovskiye görə hər bir hissəciyin ətrafına $(R+a)$ radiusunda cazibə sahəsi mövcuddur. R – hissəciyin radiusudur. Cazibə qüvvələri hissəciyin səthindən a -məsafəsinə qədər təsir edir. Toqquşma zamanı hissəciklərin cazibə sahələri bir-birini örtür və onlar yapışır. Belə hesab edilir ki, sürətli koaqulyasiya zamanı bütün toqquşmalar yapışmaya səbəb olur. İlkin hissəciklərin toqquşmasından daha iri ikinci tərtib törəmə hissəciklər, sonuncuların ilkin hissəciklərlə toqquşmasından üçüncü tərtib törəmə hissəciklər və s. alınır. Bu prosesi miqdarı ifadə etmək üçün M.Smoluxovski formal kinetikanın tənliklərindən istifadə etmişdir.

İlkin hissəciklərin qatılığını n_1 , törəmə hissəciklərin qatılıqlarını isə onların tərtibinə müvafiq olaraq n_1, n_2, \dots, n_k ilə işarə edək. Koaqulyasiya - hissəciklərin qoşa toqquşmaları nəticəsində baş verdiyindən ona II tərtib dönməyən reaksiya kimi baxa bilərik.

$$\frac{d \sum n_1}{dt} = k(\sum n_1)^2 \quad (17.31)$$

k – sürət sabitidir, onun qiyməti diffuziya əmsalından (D) və hissəciyin cazibə sahəsinin radiusundan $(R+a)$ asılıdır.

$$k = 8\pi D(R+a)$$

M.Smoluxovski yavaş koagulyasiya nəzəriyyəsini də inkişaf etdirmişdir. Onun fikrincə, bu proses sürətli koagulyasiyadan onunla fərqlənir ki, toqquşmaların yalnız bir hissəsi ($\alpha < 1$) – effektiv toqquşmalar yapışmaya səbəb olur. Bu halda sürət sabiti

$$k = 4\pi DR\alpha \text{ olur.}$$

§ 88. MAYE DISPERSİON MÜHİTLİ KOLLOİD SİSTEMLƏR

Maye dispersion mühitli kolloid sistemlər üç qrupa bölünür: suspenziyalar (B/M), emulsiyalar (M/M) və köpüklər (Q/M).

Suspenziyalar. Bu tip kolloid sistemlərdə bərk dispers faza hissəcikləri $10^{-5} < q < 10^{-7}$ m ölçülərində olur. Daha iri hissəciklər tez çökür. Suspenziyaların disperslik dərəcəsi mikroskopik və ya sedimentasiya analizi üsulları ilə təyin edilir. Ən kobud dispers suspenziyalar asılıqan adlanır.

Suspenziyaları həm dispersləşmə, həm də kondensləşmə üsulları ilə alırlar. Qatı suspenziyalar yüksək tiksotropiya qabiliyyətinə malikdir.

Disperslik dərəcəsi az olduğundan, suspenziyalar tipik kolloid məhlullarla müqayisədə kinetik davamsız olub, sedimentasiyaya uğrayır. Onların aqreqativ davamlılığını sistemə stabilizator (ionlar, səthi aktiv maddələr, yüksəkmolekullu birləşmələr və s.) əlavə etməklə artırırırlar. Stabilizator hissəcikləri dispers faza hissəciklərinin səthində adsorbsiya olunaraq, onların aqreqasiyasının qarşısını alırlar.

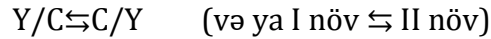
Suspenziyalar təbiətdə mühüm rol oynayır. Çöküntü süxurlarının əmələ gəlməsi, çayların deltasında lil yığılması suspenziyaların sedimentasiya və koagulyasiyası ilə əlaqədardır. Yağlı boyalar tikintidə istifadə olunan əhəng və sement məhsulları suspenziyalardır.

Emulsiyalar. Bu sistemlərdə bir maye fazanın kolloid ölçülü hissəcikləri damcıciqlar şəklində başqa bir maye fazada paylanmış olur. Emulsiya əmələ gətirən mayələr bir-birində çox pis həll olmalıdır. Emulsiyalarda dispers faza hissəciklərinin ölçüləri 10^{-5} - 10^{-7} m intervalında olur.

Şəraitdən asılı olaraq emulsiyanı əmələ gətirən mayələrdən hər biri dispers fazanı və ya dispersion mühiti təşkil edə bilər. Məsələn, suyun (S) üzvi maye ilə - yağ, benzol və s. (Y) emulsiyasının iki tipini fərqləndirmək lazımdır. Üzvi maddələrin suda emulsiyaları (Y/S) I növ emulsiyalar, suyun üzvi mayələrdə emulsiyaları (S/Y) isə II növ emulsiyalar adlanır.

Emulsiyaların davamlılığını artırmaq üçün onlara fazalar sərhəddində adsorbsiya olunacaq səthi gərilməni azaldan maddələr – emulqatorlar əlavə olunur. Emulqator kimi həllolan SAM və YMB –dən, həmçinin, həllolmayan tozşəkili bərk maddələrdən istifadə edilir.

Emulqatorun stabilləşdirici təsirinin mexanizmi müxtəlif ola bilər. Lakin əksər hallarda bu təsir Bankroft qaydasına tabe olur: hidrofily emulqatorlar (suda yağa nisbətən yaxşı həll olan) I növ emulsiyaları, hidrofob emulqatorlar isə II növ emulsiyaları stabilləşdirir. Əksər emulsiyaların spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlarda :



tipli qarşılıqlı keçidlər mümkündür. Bu proses fazaların çevrilməsi adlanır. Onu həyata keçirmək üçün verilmiş emulsiyaya əks-tip emulsiyanı stabilləşdirən emulqator daxil edilir. Emulsiyaların bioloji əhəmiyyəti olduqca böyükdür. Orqanizmin yağı həzm etməsi, onun ödəni təsiri ilə emulqasiyasına əsaslanır.

Köpüklər – dispers fazası qaz qabarcıqlarından dispersion mühiti isə maye fazadan ibarət olan yüksək qatılıqlı heterogen sistemlərdir. Öz quruluşuna görə köpüklər çox qatı emulsiyaları xatırladır, lakin onlara nisbətən çox-çox davamsızdır.

Köpüklərdə qaz qabarcıqlarının ölçüləri millimetrlər, bəzən isə hətta santimetrlər tərtibində olur.

Köpükləri almaq üçün dispersləşdirmə üsullarından geniş istifadə olunur: mayeni müəyyən qaz mühitində çalxalamaqla və ya məsaməli filtdən onun içərisinə qaz üfurməklə köpük alınır.

Davamlı köpük almaq üçün stabilizatorlardan – köpükəmələgətiricilərdən istifadə olunur. Köpükəmələgətiricilər iki qrupa bölünür:

1. I növ köpükəmələgətiricilər – bunlara spirtlər, kiçik molekullu üzvi turşular aid edilir;
2. II növ köpükəmələgətiricilər – bu qrupa sabunlar, SAM məhlulları daxildir.

I növ köpükəmələgətiricilər vasitəsilə alınan köpüklər nisbətən davamsız, II növ köpükəmələgətiricilərlə alınanlar isə davamlı olur.

Mayenin özlülüyünün artması ilə köpüyün davamlılığı artır. Temperaturun artması ilə köpüyün stabilliyi azalır, çünki bu zaman stabilizatorun adsorbsiyası və özlülük azalır. Köpüklər və köpükəmələgətmə mühüm praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Səthin çirkədən təmizlənməsində (yuyulma prosesi), flotasiyada, yanğınsöndürmədə davamlı köpüklər mühüm rol oynayır. Bir sıra istehsal proseslərinin sürətləndirilməsində, yeyinti sənayesində, şərəbçilikdə, kosmetikada, əzəçilik sənayesində və s.-də köpükəmələgəlmədən geniş istifadə edilir.

Bir sıra hallarda köpükəmələgətmə arzuolunmaz olur. Məsələn, köpüklər mayenin qarışdırılmasına və buxarlandırılmasına, çirkli axıntı sularının köpüklənməsi su hövzələrinin səthini örtüb, suyun oksigenlə doymasına mane olur.

§ 89. QAZ DİSPERSİON MÜHİTLİ MİKROHETEROGEN SİSTEMLƏR

Qaz dispersion mühitli mikroheterogen sistemlər aerosollar adlanır. Dispers fazanın aqreqat halına görə aerosollar iki qrupa bölünür:

1. Dispers fazası maye damcıları şəklində olan sistemlər-dumanlar;
2. Dispers faza bərk maddə hissəciklərindən ibarət olan sistemlər - tüstülər, tozlar (tozlu hava).

Bir çox hallarda hər iki növ aerosolların qarışığı müşahidə olunur. Məsələn, iri şəhərlərdə sənaye tüstülərinin havanın nəmini udması nəticəsində, çirkli və zəhərli qarışıq aerosol yaranır.

Disperslik dərəcəsi ən yüksək olan aerosollar tüstülərdir, onlarda dispers faza hissəciklərinin ölçüləri 10^{-9} - 10^{-5} m intervalında olur. Toz hissəcikləri 10^{-5} m və daha böyük, duman damcıları isə 10^{-7} - 10^{-5} m ölçülərində olur.

Aerosolların mühüm bir xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, dispers mühit (hava) qaz halında olduğundan, hissəciklərin sedimentasiya və diffuziya sürəti çox yüksək olur. Bundan başqa, aerosollarda elektrolitik dissosiasiya baş vermir və ikiqat elektrik təbəqəsi olmur. Lakin aezol hissəcikləri çox hallarda elektrik yüklü olur. Bu, onların bir-birinə toqquşması, səthlərində ionların adsorbsiya olunması, radiaktiv və ultra-bənövşəyi şüalanma ilə əlaqədardır.

Aerosollar davamsız dispers sistemlərdir.

Aerosolların kinetik xassələri ilə əlaqədar olaraq, onlar üçün aşağıdakı spesifik hadisələr xarakterikdir, termoforez, fotoforez və termoprepitasiya.

Termoforez – aerosol hissəciklərinin temperaturun aşağı olduğu istiqamətdə hərəkət etməsidir.

Fotoforez - hissəciklərin birtərəfli işıqlanma nəticəsində istiqamətli yerdəyişməsidir.

Termoforez və fotoforez hadisələri atmosferdə buludların və dumanların əmələ gəlməsində və hərəkətində mühüm rol oynayır.

Termoprepitasiya - aerosol hissəciklərinin soyuq səthlə təmasda olduqda, öz kinetik enerjisini itirməsi nəticəsində onun üzərində çökməsi hadisəsidir.

§ 90. YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN MƏHLULLARI

Kolloid kimya kursunda dispers sistemlərlə yanaşı yüksəkmolekullu birləşmələrin (YMB) məhlulları da öyrənilir. Bu sistemlər kolloid məhlullardan prinsipial fərqlənir – onlar termodinamik davamlı həqiqi

məhlullardır. Lakin YMB məhlullarının çox mühüm bir əlaməti – həllolan maddə hissəciklərinin ölçüləri onları kolloid sistemlərə yaxınlaşdırır. Məhz bu səbəbdən YMB məhlulları özlərinin optiki, elektrik və molekulyar-kinetik xassələrinə görə kolloid məhlullara yaxındır.

YMB-ə nisbi molekul kütləsi 10^4 - 10^6 və daha yüksək olan təbii, sintetik maddələr aid edilir. Sintetik polimerlər polidispers sistemlərdir, yəni onlar müxtəlif ölçülü makromolekullardan ibarətdir. Ona görə də, belə polimerlərin həqiqi deyil, orta molekul kütləsi təyin edilir. Makromolekulların quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq YMB amorf halın üç variantında ola bilər: kövrək-şüşəvarı, elastik və özlü-axıcılıq.

YMB həm həqiqi, həm də kolloid məhlul əmələ gətirə bilər. YMB və həlledicinin polyarlığı yaxın olduqda hərəslilik yüksək olur və həqiqi məhlul əmələ gəlir (məsələn, kauçukun benzolda məhlulu). YMB və həlledicinin polyarlığı kəskin fərqli olduqda zol əmələ gəlir.

Polimerlərin həll olması, adətən, şişmə prosesi ilə müşayiət olunur. Polimer həlledici ilə təmasda olduqda qarşılıqlı diffuziya başlayır. Nəticədə polimerin həcmi və kütləsi artır, şişir.

Polimer müxtəlif həlledicilərdə şişmə qabiliyyəti şişmə dərəcəsi (α) ilə ölçülür.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{və ya} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

Burada: m_0 və m polimerin ilkin və şişdikdən sonrakı kütləsi;
 V_0 və V müvafiq həcmələri.

Polimerlərin quruluşundan və temperaturdan asılı olaraq şişmə məhdud və qeyri-məhdud olur.

ƏLAVƏLƏR

Mis (I) oksidin ammoniyakda məhlulu. 50 ml suda 1 q mis (II) sulfat duzu məhluluna 4 ml qatı ammoniyak məhlulu, sonra 50 ml suda 3 q hidrosilaminin turş hidrogen xlorid duzu əlavə edilir və yaxşı qarışdırılır. Alınmış məhlulu ağzı yaxşı bağlanmış qabda bir neçə gün qaranlıqda saxlamaq olar. Məhlula mis qırıntıları əlavə etməklə saxlanma müddətini uzatmaq olar

Gümüş-oksidin ammoniyakda məhlulu. 0,1 N 100 ml gümüş-nitrat məhluluna 0,5 ml 25%-li ammonium hidrokسيد əlavə edilir. Alınmış məhlulu tünd qablarda bir aya qədər saxlamaq olar. Əgər reaktiv bu müddət keçdikdən sonra tam sərf olunmayıbsa, ehtiyatla nitrat turşusu ilə neytrallaşdırılır və yenidən hazırlanır. Reaktivin buxarlanmasına və onun ehtiyat üçün çox miqdarda hazırlanmasına yol vermək olmaz.

Bromlu su. Bromun suda doymuş məhlulunu almaq üçün ağzı mantar tıxaclı 1 litrlik şüşə qaba 6 ml brom tökülür və üzərinə qarışdırmaqla 500 ml su əlavə edilir. Bu zaman bromun bir hissəsi həll edilməmiş qalacaqdır. Təcrübə üçün iki həcm su ilə durulaşdırmış məhlul istifadə olunur.

Natronlu əhəng. Natrium hidrokسيدin doymuş məhlulu sönməmiş əhənglə qarışdırılır (2:1 çəki nisbətində), quruyana kimi dəmir qabda buxarlandırılır, sonra 500⁰C-də közərdirilir və xırdalanır. Preparat ağzı kip bağlanmış bankada saxlanılır. Hazır natronlu əhəng işlətməzdən əvvəl 110-115⁰C-də qurudurlar.

Əhəngli su. Sönmüş əhəng su ilə qarışdırılır. Həll olunmamış qalıqla birlikdə saxlanılır ki, məhlul kalsium-hidrokسيدlə doymuş olsun. İşlətməmişdən əvvəl şəffaf məhlul çöküntüdən təmizlənmək üçün başqa qaba süzülür.

Mis (II) sulfat (susuz). Mis (II) sulfat çini və ya nikel kasada daima qarışdırmaqla qum hamamında qızdırılır. Əgər temperatur 220⁰C-dən yuxarı deyilsə, onda ağ və az yaşıl rəngli məhsul alınır. Qurudulmuş mis (II) sulfat həvəngdə əzilir və quru qabda ağzı möhkəm bağlanaraq saxlanılır.

Felinq mayesi. İki məhlul hazırlanır:

I məhlul. 34,6 q təmiz kristallaşdırılmış mis (II) sulfat üzərinə bir neçə damcı sulfat turşusu əlavə edilmiş suda həll edilir və 500 ml-ə çatana qədər durulaşdırılır.

II məhlul. 173 q seqnet duzu (natrium-kalium tartarat) 200 ml suda həll edilir, üzərinə 100 ml suda 70 q natrium-hidrokسيد (və ya 85 q kalium-hidrokسيد) məhlulu əlavə edilir və 500 ml-ə qədər durulaşdırılır.

Felinq mayesi bilavasitə hər bir laboratoriya işindən əvvəl I və II məhlullarının bərabər həcmdə qarışdırılması ilə hazırlanır.

Əgər seqnet duzu yoxdursa, onda II məhlulu 121 q natrium-hidrokسيد və 93,1 q təmiz çaxır turşusu 400 ml suda həll edilməklə hazırlanır və sonra 500 ml həcmə çatdırılır.

Fişer reaktivi. Quru tünd şüşə qaba 200 ml piridin tökülür, onda 100 q yod həll edilir və üzərinə 600 ml metil spirti əlavə olunur. Qabın ağzı kip bağlanır və iki gün saxlanılır. Sonra həmin qab tərəzidə çəkilərək içərisində buz olan hamamda yerləşdirilir və məhlula balondan 45-50 qrama çatana qədər kükürd qazı buraxılır. Bu üsulla hazırlanmış reaktiv istifadə edilməzdən əvvəl bir həftə saxlanılır. Nəmdən qorumaqla yaxşı saxlamaq olar.

Xrom qarışığı (Bekman qarışığı). 20 q kalium-bixromat 100 ml suda həll edilir və üzərinə 10 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Xrom qarışığı spirtlərin və anilin oksidləşməsi üçün nəzərdə tutulur və qab yumaq üçün yaramır.

Şveytser reaktivi. 100-200 ml suda 10 q mis kuporosu məhluluna 100 ml 2 N natrium-hidrokسيد məhlulu əlavə edilir. Əmələ gəlmiş çöküntü sorulmaqla süzülür (bir neçə dəfə), sulfat-ion reaksiyası verməyə qədər su ilə yuyulur və az miqdarda 25%-li ammoniyak məhlulunda həll edilir. Bu zaman mis (II) hidrokسيدin bir hissəsi həll olunmamış qalmalıdır.

Məhlul bir müddət qaldıqdan sonra dekantasiya olunmaqla süzülür.

Fenolftalein. 0,2 q fenolftaleini 165 ml spirtə həll edir və üzərinə 135 ml su əlavə edirlər.

Formol qarışığı. 0,5 l formalinə 10 ml fenolftalein töküb üzərinə 0,1-0,2 N NaOH məhlulu damcı-damcı, zəif çəhrayı rəng alınana qədər əlavə edilir. NaOH-ı 100-200 mq qələvini 1 l suda həll etməklə hazırlanır.

Zülal məhlulu. Toyuq yumurtası təxminən 88% su, 1% karbohidrat, 0,5% mineral maddələr, 10,5% zülaldan ibarətdir. Bu rəqəmləri nəzərə alsaq yumurta zülalının durulaşdırılmamış məhlulunu 10%-li hesab etmək olar. Həmin məhlulun həcmindən 5 dəfə çox distillə suyu ilə yumurta zülalını qarışdırıb, ikiqat su ilə isladılmış tənziqdən süzməklə 1%-li albumin məhlulu alırıq. Yumurta qlöbulini isə tənziqdə qalır. Zülal məhlulunun qismən uzun müddət qalması üçün 100 ml 1%-li məhlula 50 ml doymuş duz məhlulu (NaCl) əlavə etmək olar. Məhlul soyuducuda saxlanılır.

1%-li albumun. Texniki tərəzidə 25 q buğda unu çəkib onu 100 ml distillə suyunda yaxşı qarışdırmaq, arabir çalxalamaq və 1,5 saatdan sonra məhlulun üst şəffaf hissəsini götürüb onu süzməklə 1%-li bitki albumini alırıq.

2%-li natrium-hipobromid (NaOBr). 30 q NaOH 100 ml suda həll edilir. Məhlul tam soyuduqdan sonra sorucu şkafda ehtiyatla oraya

3 ml təmiz brom tökülür. Məhlulu yaxşı qarışdırıb qara şüşə qabda sorucu şkafada 1 aya yaxın saxlamaq olar.

Fol reaktiv. 10 q NaOH 90 ml suda həll edilir (I), 2,5 q qurğuşun-asetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 95 ml isti suda həll edilir (II). Bilavasitə iş aparılan zaman II məhlulun bir həcmini I məhlulun iki həcmi ilə qarışdırmaq lazımdır. Bu zaman çöküntü alınır. Çöküntünü 10%-li NaOH-ın artıq miqdarı ilə həll etdikdən sonra reaksiyanı aparmaq olar. Alınan Fol reaktiv Na_2PbO_2 -nin qələvi məhluludur.

Formalin. 40%-li formaldehid preparatı formalin adlanır. Bir hissə formalin 39 hissə distillə suyu ilə yaxşı qarışdırıldıqda 1%-li formaldehid məhlulu alınır.

1%-li jelatin. 1 q jelatin üzərinə 90 ml su töküb bir neçə saat jelatinin şişməsini gözləmək lazımdır. Onu su hamamında qızdırmaqla həll edirlər.

Xlorid və fosfor turşusunun 9:1 qarışığı. 90 ml qatı xlorid turşusu ilə 10 ml $d_4^{20} = 1,685$ olan fosfor turşusunu ehtiyatla qarışdırmaqla 9:1 nisbərdə qarışıq alınır.

Qlioksil turşusu preparatı. Bunu almaq üçün əvvəlcə 10 q quzuqulağı turşusunu 100 ml suda həll etməklə onun qatı məhlulu hazırlanır. Məhlulu 0°C -yə qədər soyudurlar. Sonra 2 q narın döyülmüş maqneziumu bir qədər su ilə isladıb 50 ml soyuq, doymuş quzuqulağı turşusu ilə qarışdırırlar. Bu zaman quzuqulağı turşusunun maqnezium duzu çökür. Çöküntünü ayırıb filtratı götürür və onu 1-2 ml sirkə turşusu ilə turşulaşdırırlar. Alınan məhlulun həcmi 200 ml-ə çatdırılır. Preparatı soyuducuda saxlamaq lazımdır.

Pauli reaktiv (diazoreaktiv). Bu 2 məhluldan ibarətdir:

a) **HCl da hazırlanmış sulfanil turşusu.** 450 mq sulfanil turşusunu 5 ml qatı HCl-da həll edib həcmi su ilə 50 ml-ə çatdırmalı. Məhlul davamlıdır.

b) **NaNO_2 məhlulu.** 5 q natrium-nitrit 95 ml suda həll edilir.

Bu məhlulu iş günü hazırlayırlar. İşdən qabaq a və b məhlulunu 15 dəqiqə buzda saxlamaq lazımdır. Ayrı götürülmüş 100 ml-lik ölçü kolbasını soyudub ora 0,3 ml a məhlulu 5 ml b məhlulu töküb ölçü kolbasını 5-10 dəqiqə buza yerləşdirməli. Kolbaya bir daha 1,2 ml b məhlulundan əlavə edib soyuq distillə suyu ilə 100 ml-ə çatdırmaq lazımdır. İş zamanı məhlul buzda olmalıdır.

Millon reaktiv. İstiyə davamlı kolbaya çəki hesabı ilə bir hissə civə və iki hissə azot turşusu töküb soyuq şəraitdə onları həll etmək və prosesin sonunda qarışığı su hamamında tam həll olana qədər qızdırmaqla alınan HgNO_3 həcmnin iki miqdarı qədər su ilə durulaşdırılır. Bir qədər sonra çöküntünü qarışdırmamaq şərti ilə şəffaf hissəni digər qaba boşaldıb işlətmək olar.

Universal indikator. 500 ml etanolda 0,1 q göy brom-timol, 0,1 q metil qırmızı, 0,1 q α -naftolftalein, 0,1 q timolftalein və 0,1 q fenolftalein həll edilir.

Doymuş NaCl məhlulu. 30 q NaCl 100 ml suda həll edilir və 10%-li NaOH-la çökdürülür. Bu yolla alınmış doymuş məhlulda hazırlanan 1%-li nişasta uzun müddət qalır.

Duzlaşdırma reaksiyaları üçün zülal məhlulu. 3 yumurta zülalını 700 ml su 300 ml doymuş NaCl məhlulu ilə qarışdırıb bir neçə qat tənzifdən süzmək lazımdır.

Molibden reaktivi. 7,5 q ammonium-molibdenatı 100 ml suda həll edib, $d_4^{20} = 1,2$ olan 32%-li 100 ml HNO₃-ü əlavə etməli. HNO₃ əlavə edildikdən sonra ammonium-molibdenat tamam həll olur.

1%-li nişasta. 5 ml distillə suyunda 1 q nişastanı qarışdırıb təzə qaynara düşmüş 95-100 ml suya tökərək şüşə çubuqla qarışdırmaq lazımdır.

Lyuqol reaktivi. 2,5 q KJ 30 ml suda həll edib ora 1 q kristallik yod əlavə edilir. Məhlulu qarışdırmaqla yodu həll edib onun həcmi 100 ml-ə çatdırmaq lazımdır.

2%-li naftorezorsin. 2 q kristallik naftorezorsini 100 ml 96%-li etanolda həll edib tünd rəngli qabda saxlamaq lazımdır.

Selivanov reaktivi. 50 ml qatı HCl-u 50 ml distillə suyu ilə durulaşdırıb, 100 mq kristallik rezorsini orada həll etməklə alınır.

Nilander reaktivi. 2 q Bi(OH)₂NO₃ və 4 q Seqnet duzu qaynar su hamamı vasitəsilə 10%-li NaOH məhlulunda həll edilir. Məhlul soyudulur və çöküntüdən ayrılmaq üçün süzülür.

Natrium-hidrosulfit (NaHSO₃). Hidrokarbonat və ya natrium-hidrokarbonatın üzərinə kristalların üzərini su örtənə qədər su tökülür və kristalların tam həllolunmalarına qədər kükürd qazı verilir. Alınmış yaşılımtıl-sarı məhlul mantar tıxaclı qablarda saxlanılır. Kükürd qazı Vyürs kolbasında natrium-sulfitin üzərinə damcı ilə sulfat turşusu əlavə etməklə alınır. Yaxşı olar ki, kolbanın qazaparan borusuna, qaz cərəyanı ilə nəmlik getməsin deyə şüşəyə pambıq qoyulsun.

Yodlu-nişastalı kağız. 0,5 q nişasta 10 ml soyuq su ilə qarışdırılır. Alınmış kütlə 100 ml qaynar suya tökülür və qaynama bircinsli yapışqan kütlə alınmaya qədər davam etdirilir. Soyudulduqdan sonra üzərinə, az miqdarda suda həll edilmiş 0,5 qram kalium-yodid və 0,5 q kristallik natrium-karbonat əlavə edilir. Alınmış məhlul süzgəc kağızına hopdurulur və günəş şüaları düşməmək şərti ilə havada qurudulur. Qurudulmuş kağız zolaq halında kəsilir və kip bağlanmış bankada saxlanılır.

ƏDƏBİYYAT

1. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. М. Мир, 1973, 158 с.
2. Органикум. 2-е изд. М. Мир, I т., 1979, 448 с.
3. Лабораторные работы по органической химии. Под. ред. О.Ф.Гинзбурга, А.А.Петрова. 4-е изд. М: Высшая школа, 1982, 269 с.
4. Г.Б.Голодников. Практические работы по органическому синтезу. Л: ЛГУ, 1966, 310 с.
5. M.S.Abbasov, N.D.Sadıxova, R.Ə.Nağıyeva, M.Ə.Allahverdiyev. Üzvi kimya. Praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı: BDU, 2008. 312 s.
6. X.M.Həşimov, X.Y.Quliyeva, D.Ə.İbrahimova. Ümumi kimyadan praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı, 2012, 284 s.
7. E.Y.Əhmədov, S.E.Məmmədov, N.A.Rzayeva. Fiziki kimya. I hissə. Bakı, 2009.
8. E.Y.Əhmədov, N.Q.Şamilov, A.Q.Əliyeva. Fiziki kimya praktikumu. Bakı, 2009.
9. E.Y.Əhmədov, N.A.Rzayeva. Kimyəvi kinetika və kataliz. Bakı, 2005.
10. M.B.Babanlı, N.X.Allahverdova. Fiziki və Kolloid kimya. Bakı, 1998.
11. E.D.Eyvazov. Elektrokimyaya aid praktikum. Bakı, 2010.
12. S.N.Hacıyev, S.E.Mirzəyeva. Termokimya. Bakı, 2009.
13. E.Y.Əhmədov. Kolloid kimya. Bakı, 2007.
14. Y.İ.Cəfərov. Fiziki və kolloid kimya. Bakı, 2009, 180 s.
15. В.И.Горшков, А.И.Кузнецов. Основы физической химии. М: 2007, 407 с.
16. С.Б.Авербах, И.В.Кудринцов. Физическая химия. М: 2005.

MÜNDƏRİCAT

Giriş.....

Laboratoriyada təhlükəsizlik qaydaları.....
İş vaxtı bədbəxt hadisə baş verdikdə göstərilən ilk tədbirlər.
Zəhərləndikdə ilk yardım.....
Laboratoriya işi 1. Üzvi birləşmələrin təmizlənməsi və ayrılması metodları.....
Laboratoriya işi 2. Ərimə temperaturunun təyini.....
Laboratoriya işi 3. Qaynama temperaturunun təyini.....
Laboratoriya işi 4. Maddənin sıxlığının təyini.....
Laboratoriya işi 5. Şüasındırma əmsalının təyini.....
Laboratoriya işi 6. Maddələrin qurudulması yolları.....
Laboratoriya işi 7. Həlledicilər və onların təmizlənməsi üsulları.....
Laboratoriya işi 8. Üzvi birləşmələrin vəsfi analizi.....

Alifatik karbohidrogenlər.....

I fəsil. § 1. Üzvi kimyanın predmeti.....

§ 2. Alkanlar (Parafinlər).....

Laboratoriya işi 9. Alkanların alınması və xassələri.....

§ 3. Alkenlər (Olefinlər)

Laboratoriya işi 10. Etilenin alınması və xassələri.....

§ 4. Alkinlər.....

Laboratoriya işi 11. Asetilenin alınması və xassələri.....

§ 5. Alifatik karbohidrogenlərin halogenli törəmələri.....

Laboratoriya işi 12. Halogenli törəmələrə və xassələrinə aid təcrübələr.....

II fəsil. Oksigenli üzvi birləşmələr.....

§ 6. Doymuş biratomlu spirtlər.....

Laboratoriya işi 13. Spirlərə aid təcrübələr.....

§ 7. Çoxatomlu spirtlər (Diollar və triollar).....

Laboratoriya işi 14. Çoxatomlu spirlərə aid təcrübələr.....

§ 8. Aldehid və ketonlar (Oksobirləşmələr).....

Laboratoriya işi 15. Oksobirləşmələrə aid təcrübələr.....

§ 9. Doymuş birəsaslı karbon turşuları.....

Laboratoriya işi 16. Üzvi turşulara aid təcrübələr.....

III fəsil. Tərkibində azot atomu saxlayan üzvi birləşmələr.....	
§ 10. Nitrobirləşmələr	
§ 11. Aminlər	
Laboratoriya işi 17. Nitrobirləşmələr və aminlərə aid təcrübələr.....	
IV fəsil. Metal–üzvi birləşmələr və onların əsasında alınan maddələr.....	
§ 12. Müxtəlif metal – üzvi birləşmələr.....	
Laboratoriya işi 18. Metal-üzvi üzlü birləşmələrə aid təcrübələr.....	
V fəsil. Lipidlər.....	
§13. Yağlar və mürəkkəb efirlər: yağlar və piylər.....	
Laboratoriya işi 19. Yağlara aid təcrübələr.....	
VI fəsil. Qarışıq funksiyali üzvi birləşmələr.....	
§ 14. Oksitürşular.....	
§ 15. Karbohidratlar (Sulu karbonlar)	
Laboratoriya işi 20. Karbohidratlara aid təcrübələr.....	
§ 16. Zülallar və amintürşular.....	
Laboratoriya işi 21. Zülallara aid təcrübələr.....	
VII fəsil. Aromatik karbohidrogenlər.....	
§ 17. Benzol və homoloqları.....	
Laboratoriya işi 22. Aromatik karbohidrogenlərə aid təcrübələr.....	
§ 18. Fenollar.....	
Laboratoriya işi 23. Fenollara aid təcrübələr.....	
§ 19. Aromatik turşular.....	
Laboratoriya işi 24. Aromatik turşulara aid təcrübələr.....	
VIII fəsil. § 20. Alitsiklik birləşmələr.....	
IX fəsil. Beştaqimli heterotsiklik birləşmələr.	
Birheteroatomlu birləşmələr.....	
§ 21. Furan qrupu.....	
§ 22. Tiofen qrupu.....	
§ 23. Pirrol qrupu.....	
Laboratoriya işi 25. Heterotsiklik birləşmələrə aid təcrübələr.....	
X fəsil. Maddənin aqrekat halı.....	

§ 24. Maddənin qaz halı.....	
§ 25. Real qazlar.....	
§ 26. Boyle-moriott qanunu.....	
§ 27. Gey-Lüssak qanunu.....	
§ 28. Şarl qanunu.....	
§ 29. Avoqadro qanunu.....	
§ 30. Maddənin bərk halı.....	
§ 31. Maddənin maye halı.....	
Laboratoriya işi 26. Mayelərin səthi gərilməsinin Rebinder üsulu ilə təyini.....	
Laboratoriya işi № 27. Paraxorun hesablanması.....	
Laboratoriya işi № 28. Ostvald viskozimetri vasitəsilə məhlulların özlülüyünün təyini.....	
Laboratoriya işi № 29. Molekulyar refraksiyanın hesablanması.....	
XI fəsil. Kimyəvi termodinamika.....	
§ 32. Daxili enerji. Termodinamikanın I qanunu.....	
§ 33. Termokimya. Hess qanunu.....	
§ 34. İstilik tutumu. Reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı.....	
§ 35. Termodinamikanın II qanunu.....	
§ 36. Dönər proseslər. Maksimal iş. Entropiya.....	
§ 37. Plank postulatları. Termodinamikanın III qanunu.....	
§ 38. Gibbs-Helmhols tənlikləri. Kimyəvi proseslərin getmə istiqaməti.....	
§ 39. Klapeyron-Klauzius tənlikləri.....	
XII fəsil. Məhlullar.....	
§ 40. Dispers sistemlər. Məhlulların ümumi xarakteristikası və qatılıqlarının ifadə olunma üsulları.....	
§ 41. Qazların mayelərdə həll olması. Henri qanunu.....	
§ 42. Maye – məhlul – buxar tarazlığı. Raul qanunu. İdeal məhlullar.....	
§ 43. Real məhlullar. Raul qanunundan kənara çıxmalar. Aktivlik.....	
§ 44. Binar məhlullarda maye-buxar tarazlığı. Konovalov qanunları.....	
§ 45. Məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsi və donma temperaturunun azalması.....	
§ 46. Osmos təzyiqi. Vant-Hoff qanunu.....	
§ 47. Faza tarazlığı.....	

- § 48. Gibbsin fazalar qaydası.....
- § 49. Hal diaqramları. Birkomponentli sistemlər.....
- § 50. İkikomponentli sistemin hal diaqramları.....

XIII fəsil. Kimyəvi tarazlıq.....

- § 51. Kütlələrin təsiri qanunu.....
- § 52. Kimyəvi reaksiyanın izoterm tənliyi.....
- § 53. Reaksiyanın izoxor və izobar tənlikləri.....

XIV fəsil. Kimyəvi kinetika və kataliz.....

- § 54. Kimyəvi reaksiyanın kinetikasi.....
- § 55. Birtərtibli reaksiyalar.....
- § 56. İkitərtibli reaksiyalar.....
- § 57. Reaksiya tərtibinin təyini üsulları.....
- § 58. Reaksiyaların sürət sabitinin təyini.....
- § 59. Reaksiyaların sürətinə temperaturun təsiri.
Aktvləşmə enerjisi.....
- § 60. Katalitik reaksiyalar.....
- § 61. Homogen katalitik reaksiyalar.....
- § 62. Heterogen katalitik reaksiyalar.....

XV fəsil. Elektrokimya.....

- § 63. Elektrolit məhlullar.....
- § 64. Elektrolit məhlullarının keçiriciliyi.....
- § 65. Elektrolit məhlullarında ion tarazlıqları. Hidrogen göstəricisi, hidroliz sabiti, ion hasili
- § 66. Qüvvətli elektrolitlər nəzəriyyəsi.....
- § 67. İonların mütəhərriqliyi. İon köçürmə ədədi.....
- § 68. Elektrod prosesləri. Elektrik hərəkət qüvvəsi.....
- § 69. Elektrod potensialı.....
- § 70. Elektrodların tipləri.....
- § 71. Kimyəvi qalvanik elementlər.....

XVI fəsil. Kolloid kimya

- § 72. Kolloid sistemlər.....
- § 73. Dispersləşmə üsulları.....
- § 74. Kolloid sistemlərin optiki xassələri.....
- § 75. Işığın udulması (adsorbsiyası).....
- § 76. Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri.....
- § 77. Broun hərəkəti. Diffuziya.....
- § 78. Sedimentasiya

XVII fəsil. Səth hadisələri.....

§ 79. Səth hadisələri və adsorbsiya.....	
§ 80. Adgeziya və kogeziya. İslatma. Səthdə yayılma və kapilyar hadisələri.....	
§ 81. Sorbsiya. Adsorbsiya. Adsorbsiya izotermələri.....	
§ 82. Bərk adsorbentlər üzərində adsorbsiya. Adsorbsiya nəzəriyyəsi.....	
§ 83. Elektrolitlərin adsorbsiyası.....	
§ 84. Xromatoqrafiya	
§ 85. Kolloid sistemlərin davamlılığı.....	
§ 86. Elektrolitlərin təsiri ilə koaqulyasiya.....	
§ 87. Koaqulyasiya sürəti.....	
§ 88. Maye dispersion mühitli kolloid sistemlər.....	
§ 89. Qaz dispersion mühitli mikroheterogen sistemlər.....	
§ 90. Yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlulları.....	

Əlavələr.....

Ədəbiyyat.....

Nəşriyyatın müdiri	<i>Kamil Hüseynov</i>
Baş redaktor	<i>İsmət Səfərov</i>
Redaktor	<i>İsabə Hüseynova</i>
Korrektor	<i>Südabə Manafova</i>
Kompyuter operatoru	<i>Təranə Baxşəliyeva</i>
Dizayner	<i>Vüqar İbrahimov</i>

prof. **Rzayev R.M.**, dos. **Ləzgiyev N.Y.**, dos. **Həşimov X.M.**

Üzvi və fiziki kimya

Dərs vəsaiti

*Çapa imzalanıb 22. 12. 2017. Kağız formatı 70x100 1/16.
Həcmi 27,8 ş.ç.v. ç.v. Sifariş 162 . Sayı 50.*

*" İqtisad Universiteti " Nəşriyyatı.
AZ 1001, Bakı, İstiqlaliyyət küçəsi, 6*

Çapa imzalanıb 30.03. 2018. Kağız formatı 70x100/16
Fiziki çap vərəqi 15,75 ç.v., ş.ç.v.20. Sifariş 64. Sayı 40.

“İqtisad Universiteti” nəşriyyatı.
AZ 1001 Bakı, İstiqlaliyyət küçəsi, 6
