

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI ELM VƏ TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİ

FİZİKİ KİMYA - 2
fənni üzrə mühazirə materialları

İXTİSAS: kimya

Müəllim:

prof.Cəbrayıl Mirzai

B A K İ 2025

VII. KİMYƏVİ TARAZLIQLARIN TERMODİNAMİKASI

VII.1 Kütlələrin təsiri qanunu

Məlumdur ki, əksər kimyəvi reaksiyalar iki istiqamətdə - düzünə və tərsinə istiqamətlərdə gedə bilər. Düzünə gedən reaksiya zamanı ilkin maddələr qarşılıqlı təsirdə olub reaksiya məhsulları yaradır. Tərsinə gedən reaksiya zamanı isə reaksiya məhsulları qarşılıqlı təsirdə olub ilkin maddələri əmələ gətirir.

Başlanğıc hal üçün: $\mathcal{G}_d \gg \mathcal{G}_t$

$\mathcal{G}_d$ -düzünə, $\mathcal{G}_t$ - tərsinə gedən reaksiyaların sürətidir.

Müəyyən müddət keçdikdən sonra: $\mathcal{G}_d > \mathcal{G}_t$

Tarazlıq halında: $\mathcal{G}_d = \mathcal{G}_t$.

Bu verilənlər onu göstərir ki, dönər reaksiyalar tarazlıq halına çatana qədər məhdud sürətə malik olurlar. Yəni, termodinamiki baxımdan bu reaksiyalar qeyri-dönərdirlər və buna görə də onların işi maksimal hesab edilə bilməz. Buna baxmayaraq, əgər fərz etsək ki, dönər reaksiyalar çox kiçik sürətlə gedirlər, onda onlara ümumi termodinamiki tarazlıq şərtlərini tətbiq edib

$$\Delta G = -A_{\max} \quad (\text{VII.1})$$

hesablamaq olar.

İzobar – izotermik potensialın azalmasına görə verilən şərtlər daxilində sistemi maksimal olaraq tarazlığa yaxınlaşdıran istiqaməti müəyyən etmək olar.

Həqiqi kimyəvi tarazlıq aşağıdakılarla xarakterizə olunur:

1. $\mathcal{G}_d = \mathcal{G}_t$
2. Verilən tarazlıq şərtində ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının qatılıqlarının sabitliyi.
3. Mütəhərriklik. Bu anlayış altında təzyiqin və temperaturun hər hansı kiçik dəyişmələri nəticəsində sürüşmüş tarazlığın öz-özünü bərpa etməsi nəzərdə tutulur.
4. Tarazlığın həm ilkin maddələr, həm də reaksiya məhsulları tərəfindən əldə olunmaq imkanları.
5. İzobar-izotermik prosesdə Hibbs enerjisinin minimal qiymətə malik olması və bununla əlaqədar aşağıdakı şərtlərin ödənilməsi:

$$dG = 0; \quad \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{VII.2})$$

(VII.2) ilə verilən şərtlər kimyəvi tarazlığın fundamental şərtləri hesab olunurlar.

Dönər kimyəvi reaksiyalarda tarazlıq kütlələrinin təsiri qanunu ilə ifadə olunur. Bu qanuna görə verilən temperaturda (yəni temperaturun sabitliyi şərtində) tarazlıq halında reaksiya məhsullarının qatılıqlarının hasilinin ilkin maddələrin qatılıqları hasilinə olan nisbəti sabit kəmiyyətdir. Bu halda reaksiyada iştirak edən komponentlərin stexiometrik əmsalları qatılıqlarda qüvvət şəklində götürülür:

I. Kütlələrin təsiri qanununun kinetik çıxarılışı.

Aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:



ϑ_1 və ϑ_2 -nin qiymətləri:

$$\vartheta_1 = k_1[H_2][J_2] \quad \vartheta_2 = k_2[HJ]^2 \quad (\text{VII.3})$$

k_1 və k_2 sürət əmsalları adlanır və qatılığın $1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ qiymətində onlar qiymətcə sürətə bərabər olur. Tarazlıq halında: $\vartheta_1 = \vartheta_2$. Bunu axırıncı tənlikdə nəzərə alsaq:

$$k_1[H_2][J_2] = k_2[HJ]^2$$

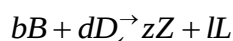
və ya:
$$\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{k_1}{k_2} = K \quad \text{ilə işarə etsək, onda:}$$

$$K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} \quad (\text{VII.4})$$

K – reaksiyanın tarazlıq sabiti adlanır.

II. Kütlələrin təsiri qanununun termodinamik çıxarılışı.

Termodinamik çıxarış üçün $P, T = \text{const}$ şərtində aşağıdakı qaz fazada homogen reaksiyanı nəzərdən keçirək:



b, d, z və l komponentlərin stexiometrik əmsallarıdır. Tarazlıq halları üçün komponentlərin kimyəvi potensiallarını $\mu_B, \mu_D, \mu_Z, \mu_L$ ilə ifadə edək. Bu halda artıq bizə məlum olduğu kimi tarazlıq şərti aşağıdakı bərabərliklə ifadə olunmalıdır.

$$\sum \mu_i dn_i = z\mu_Z + l\mu_L - b\mu_B - d\mu_D = 0 \quad (\text{VII.5})$$

Fərz edək ki, bu sistemin komponentləri olan qazlar ideal qaz qanunlarına tabedir. Məlumdur ki, temperaturun sabit qiymətində (IV.61) tənliyindən:

$$dG = VdP$$

Mendeleyev - Klapeyron tənliyinə görə: $PV = RT$; $V = \frac{1}{P}RT$

Bu ifadəni izobar potensialın qiymətində nəzərə alsaq:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad \text{İnteqrallama aparsaq:} \quad G = RT \ln P + \text{const}$$

Standart şəraitdə P^0 təzyiqində: $G^0 = RT \ln P^0 + \text{const}$

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad P^0 = 1 \text{ atm olan halında:} \quad G = G^0 + RT \ln P$$

Anoloji ifadənin nəzərdən keçirdiyimiz homogen sistemin hər hansı bir i komponentinin kimyəvi potensialı üçün yazsaq: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$

P_i i komponentinin parsial təzyiqi, μ_i^0 isə $P_i = 1$ atm halına uyğun gələn kimyəvi potensialdır və o standart kimyəvi potensial adlanır. Axırını ifadəni (VII.5) tənliyində nəzərə alsaq:

$$(z\mu_Z^0 + l\mu_L^0 - d\mu_D^0 - b\mu_B^0) + RT(z \ln P_Z + l \ln P_L - d \ln P_D - b \ln P_B) = 0$$

μ_B və μ_D -nin işarəsi ona görə mənfi götürülür ki, reaksiyanın gedışı zamanı B və D komponentlərinin miqdarı azalır. Axırını ifadədədə aşağıdakı kimi çevrilmə aparaq:

$$-\frac{z\mu_Z^0 + l\mu_L^0 - d\mu_D^0 - b\mu_B^0}{RT} = \ln \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d}$$

Temperaturun sabitliyi şəraitində bu bərabərliyin sol tərəfində yazılan ifadə sabitdir.

Buna əsaslanaraq

$$-\frac{z\mu_z^0 + l\mu_L^0 - d\mu_D^0 - b\mu_B^0}{RT} = \ln K_p \quad (\text{VII.6})$$

əvəzləməsi aparsaq, onda yazmaq olar ki:

$$K_p = \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d} \quad (\text{VII.7})$$

Axırıncı ifadə nəzərdən keçirilən sistem üçün kütlələrin təsiri qanununun ifadəsidir.

Mendeleyev - Klapeyron tənliyinə görə:

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

Bu ifadədədə

$n_i \rightarrow i$ - komponentin mol sayı,

V - qaz qarışığının ümumi həcmi;

$C_i \rightarrow i$ - komponentin molyar qatılığıdır.

Axırıncı ifadəni (VII.7) tənliyində nəzərə alsaq:

$$K_p = \frac{C_Z^z \cdot C_L^l}{C_B^b \cdot C_D^d} \cdot (RT)^{(z+l-b-d)}$$

burada: $K_C = \frac{C_Z^z \cdot C_L^l}{C_B^b \cdot C_D^d}$ (VII.8) əvəzləməsi aparsaq:

$$\left. \begin{aligned} K_p &= K_C \cdot (RT)^{(z+l-b-d)} \\ K_C &= K_p \cdot (RT)^{-(z+l-b-d)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.9})$$

Məlumdur ki, qaz qarışığının ümumi təzyiqi ilə hər hansı bir i - komponentinin parsial təzyiqi arasında aşağıdakı ifadə mövcuddur:

$$P_i = N_i \cdot P$$

P_i - komponentini parsial təzyiqi; P - ümumi təzyiq; N_i - i - komponentinin mol payıdır.

Hər hansı bir komponent üçün (məsələn, tutaq ki, B komponenti üçün) mol payı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$N_B = \frac{b}{b + d + l + z}$$

Təbiidir ki, $\sum N_i = 1$ olmalıdır.

$P_i = N_i P$ ifadəsini (VII.7) tənliyində nəzərə alsaq:

$$K_p = \frac{N_Z^Z \cdot N_L^L}{N_B^b \cdot N_D^d} \cdot P^{(z+l-b-d)} \Rightarrow K_N = \frac{N_Z^Z \cdot N_L^L}{N_B^b \cdot N_D^d} \quad (\text{VII.10})$$

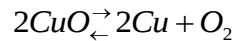
əvəzləməsini aparsaq:

$$\left. \begin{aligned} K_p &= K_N \cdot (P)^{(z+l-b-d)} \\ K_N &= K_p \cdot (P)^{-(z+l-b-d)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.11})$$

Yuxarıdakı (VII.7), (VII.8) və (VII.10) tənlikləri ilə müəyyən edilən K_p, K_C və K_N kəmiyyətləri tarazlıq sabitinin müxtəlif ifadələridir. K_p və K_C yalnız temperaturdan, K_N isə temperaturdan və təzyiqdən asılıdır.

VII.2. Heterogen sistemlərdə tarazlıq

Məlumdur ki, heterogen reaksiyalar elə reaksiyalara deyilir ki, həmin reaksiyaların komponentləri bir neçə fazada olsun. Misal üçün aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:



Bu cür reaksiyalarda da həm termodinamiki, həm də kimyəvi tarazlıq şərtləri homogen reaksiyalarda olduğu kimi aşağıdakı bərabərliklərlə müəyyənləşdirilir:

$$\left. \begin{aligned} dG &= 0; & \sum \mu_i dn_i &= 0 & P, T &= \text{cons} \\ dF &= 0; & \sum \mu_i dn_i &= 0 & V, T &= \text{cons} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.12})$$

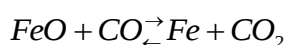
$dG = \sum \mu_i dn_i$ ifadəsində izobar potensialın qiymətini hesablayarkən nəzərə admaq lazımdır ki, reaksiya zamanı bərk və maye halda olan maddələr üçün kimyəvi potensial μ_i -nin qiyməti verilən maddələrin izobar - izotermik potensialı G_i -ə bərabər olur. Bu şərtlə ki, həmin maddə digər maddələrlə bərk və maye məhlullar əmələ gətirməsin. Yuxarıdakı reaksiya zamanı izobar potensialın dəyişməsini hesablayaq:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 2G_{\text{Cu}} + \mu_{\text{O}_2} - 2G_{\text{CuO}}$$

μ_{O_2} - oksigenin parsial təzyiqindən asılıdır və reaksiya zamanı bu kəmiyyət dəyişir.

μ_{Cu} və μ_{CuO} - həmin maddələrin doymuş buxar təzyiqindən asılıdır və verilən temperatur üçün bu kəmiyyət sabit olduğundan μ_{Cu} və μ_{CuO} sabitdirlər.

Homogen sistemlər üçün kütlələrin təsiri qanununun termodinamiki çıxarılışı zamanı qəbul edilmişdir ki, tarazlıq qaz fazada əldə edilir. Heterogen sistemlər üçün tarazlıq halı öyrənildikdə də yalnız qaz komponentlərin parsial təzyiqlərinin tarazlıq nisbətləri nəzərdən keçirilir. Məsələn, belə bir heterogen reaksiyaya baxaq:



Bu reaksiya üçün tarazlıq sabitinin ifadəsini yazaq:

$$K_p = \frac{P_{Fe} P_{CO_2}}{P_{FeO} P_{CO}} \Rightarrow \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = K_p \frac{P_{FeO}}{P_{Fe}}$$

Tənliyin sağ tərəfindəki ifadə verilən temperaturda sabit kəmiyyət olduğundan:

$$K_p \frac{P_{FeO}}{P_{Fe}} = K'_p \quad \text{əvəzləməsi apara bilərik.} \quad \text{Onda:} \quad K'_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Göründüyü kimi bu heterogen sistemdə tarazlıq sabiti yalnız qaz fazada olan komponentlərin parsial təzyiqlərinin nisbəti ilə müəyyən edilir. Yuxarıdakı reaksiya üçün tarazlıq sabitinin qiymətini yazsaq:

$$K_p = \frac{P_{Cu}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CuO}^2}$$

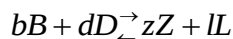
$$K'_p = K_p \cdot \frac{P_{CuO}^2}{P_{Cu}^2}$$

əvəzləməsi aparsaq: $K'_p = P_{O_2}$

Bu halda tarazlıq sabiti yalnız qaz fazada olan yeganə komponentin - oksigenin parsial təzyiqindən asılıdır. Bu təzyiq özü isə temperaturdan asılıdır.

VII.3 Reaksiyanın izobar potensialı ilə tarazlıq sabitinin əlaqəsi. Reaksiyanın izoterma tənliyi

Təzyiqin və temperaturun sabitliyi şərtində aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:



Fərz edək ki, bu reaksiyada ilkin maddələr kimi iştirak edən B və D maddələrinin miqdarı o qədər çoxdur ki, b mol B maddəsinin d mol D maddəsi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində ümumi sistemin tərkibi və ümumi təzyiq dəyişmir. Bu reaksiyada qeyri-tarazlıq halı üçün

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

tənliyi əsasında izobar potensialın dəyişməsinə yazsaq:

$$\Delta G = (z\mu_z^0 + l\mu_l^0 - b\mu_b^0 - d\mu_d^0) + RT(z \ln P_z + l \ln P_l - b \ln P_b - d \ln P_d) \neq 0$$

(VII.6) tənliyinə görə tənliyin sağ tərəfindəki birinci mötərizədə yazılmış ifadənin qiyməti tarazlıq halı üçün $-RT \ln K_p$ -ə bərabərdir. Əgər bu qiyməti axırıncı alınan ifadədə yerinə yazsaq:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_z^z P_l^l}{P_b^b P_d^d} - \ln K_p \right) \quad (\text{VII.13})$$

Anoloji ifadəni izoxor-izotermik proseslər üçün yazsaq:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_z^z \cdot C_l^l}{C_b^b \cdot C_d^d} - \ln K_c \right) \quad (\text{VII.14})$$

(VII.13) və (VII.14) ifadələri reaksiyanın izoterma tənlikləri və ya Vant-Hoff tənlikləri adlanır. Əgər reaksiyada iştirak edən komponentlərin parsial təzyiqləri bir atmosfərə bərabər olarsa ($P_i = 1 \text{ atm}$), onda, (VII.13) tənliyinə əsasən:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{VII.15})$$

ΔG^0 -verilən temperaturda reaksiyanın standart izobar potensialıdır. (VII.15) tənliyindən:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Əgər bu ifadədə

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

qiymətini nəzərə alsaq:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \quad (\text{VII.16})$$

(VII.13) tənliyində (VII.15) tənliyini nəzərə alsaq:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_Z^z P_L^l}{P_B^b P_D^d} \quad (\text{VII.17})$$

və ya:

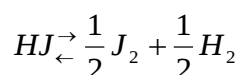
$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G(P) \quad (\text{VII.18})$$

Axıncı tənlikdə $\Delta G(P)$ -izobar potensialın reaksiya qarışığının tərkibindən asılılığını təyin edir. (VII.13) və (VII.14) tənliklərinə görə dönər reaksiya zamanı reaksiya qarışığının verilən tərkibi üçün izobar və izoxor potensialın qiymətini hesablamaq mümkündür. Bu tənliklər əsasında aşağıdakı əyani misalı nəzərdən keçirək.

Tutaq ki, qaz qarışığının tərkibi aşağıdakı kimidir:

$$0,1 \text{ kmol } J_2 \quad 0,1 \text{ kmol } H_2 \quad \text{Qarışığın ümumi həcmi: } V = 1 \text{ m}^3; \quad T = 717,6 \text{ K}$$

$$K_C = K_p = 0,148$$



Biz təyin etməliyik ki, bu verilən şərtlər daxilində HJ molekulu dissosiasiya edir, ya yox? Verilmiş bu şərtləri yuxarıda aldığımız (VII.14) tənliyində yerinə yazaq:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{0,1^{\frac{1}{2}} \cdot 0,1^{\frac{1}{2}}}{(0,1)^2} - \ln 0,148 \right) = 25061$$

Göründüyü kimi ΔF həddən artıq müsbət böyük rəqəmdir. Yəni buradan belə bir nəticə çıxır ki, verilən temperaturda HJ molekulunun dissosiasiyası gedə bilməz.

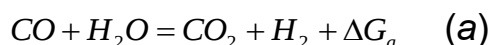
(VII.16) tənliyi əsasında reaksiyanın tarazlıq sabitini reaksiyada iştirak edən maddələrin standart termodinamiki xarakteristikaları ΔH_f^{298} və ΔS_{298}^0 ilə müəyyən etmək mümkündür. Bu tənliklər əsasında həmçinin tarazlıq sabitinin məlum olduğu halda reaksiyanın standart izobar potensialını hesablamaq olar və ya tərsinə, standart izobar potensial məlumdursa, reaksiyanın tarazlıq sabiti müəyyən edilə bilər.

VII.4 Reaksiyanın izobar potensialının dolayı yolla hesablanması. Tarazlıqların kombinə edilməsi

Reaksiyanın izobar potensialını müxtəlif üsullarla, o cümlədən reaksiyada iştirak edən maddələrin standart əmələgəlmə potensialları əsasında hesablamaq olar. Məsələn, hər hansı bir dövrə reaksiya üçün:

$$\Delta G = \sum (n\Delta G_f^0)_{reak.mahs.} - \sum (n\Delta G_f^0)_{ilkin maddələr}$$

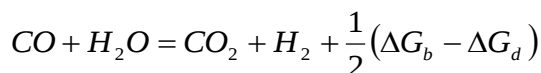
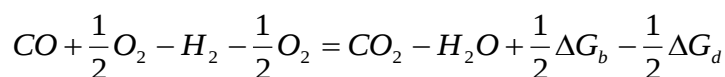
Lakin bu üsul elə reaksiya üçün mümkün olur ki, onlar təcrübi cəhətdən öyrənilmiş olsunlar. Elə reaksiyalar var ki, onlar təcrübi cəhətdən az öyrənilmiş olurlar, məsələn:



Yəni bu reaksiya üçün yuxarıdakı tənlik etibarlı nəticə almaq üçün tətbiq edilə bilməz. Bu halda ΔG -ni hesablamaq üçün dolayı metodlardan istifadə edirlər. Məsələn: (a) reaksiyasında ΔG_a -nı aşağıdakı reaksiylar əsasında təyin etmək mümkündür:



(b) və (d) reaksiyalarının hər iki tərəfini $\frac{1}{2}$ -ə vuraq və (d)-ni (b)-dən çıxaraq:



Bu axırını reaksiyanı (a) reaksiyası ilə müqayisə etsək:

$$\Delta G_a = \frac{1}{2}(\Delta G_b - \Delta G_d) \quad \text{və ya:} \quad RT \ln K_{p_a} = \frac{1}{2}RT(\ln K_{p_b} - \ln K_{p_d})$$

$$K_{p_a} = \sqrt{\frac{K_{p_b}}{K_{p_d}}}$$

VII.5. Tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığı. Reaksiyanın izobara və izoxora tənlikləri

Məlumdur ki, istənilən tip reaksiylar üçün tarazlıq sabiti temperaturdan asılıdır. Bu asılılığı almaq üçün (VII.13) tənliyindən və əvvəlki hissələrdən bizə məlum olan Hibbs-Helmholts tənliyindən istifadə etmək olar.

Hibbs- Helmholtz tənliyi:

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

Təzyiqin sabitliyi şərtində (VII.13) tənliyini temperatura görə diferensiallasaq:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Axırını aldığımız ifadəni Hibbs-Helmholts tənliyində yerinə yazsaq və həmin tənliyin sol tərəfində ΔG -nin qiymətini (VII.13) tənliyindən nəzərə alsaq:

$$RT \ln \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d} - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d} - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{VII.19})$$

Axırıncı tənlik tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığını ifadə edir və reaksiyanın izobara tənliyi, və ya Vant-Hoff tənliyi adlanır.

Hesabatda istifadə etmək üçün (VII.19) tənliyinin çevrilmiş $d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$ formasını temperatura görə inteqrallamaq lazımdır. İnteqrallamanı aparmaq üçün qəbul etmək lazımdır ki, çox kiçik temperatur intervallarında ΔH temperaturdan asılı deyil. Onda:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (\text{VII.20})$$

Göründüyü kimi alınmış ifadə $\ln K_p$ -nin $1/T$ -dən xətti asılılıq tənliyidir. Bu halda $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ xəttinin mailliyi $\frac{\Delta H}{R}$ - ə, ordinat oxundan kəsdiyi parça isə B -yə bərabərdir. (VII.20) tənliyindən:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^B$$

Bu tənliyi (VII.16) tənliyi ilə müqayisə etsək:

$$B = \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{VII.21})$$

Buradan belə mühüm nəticə çıxır ki, kimyəvi tarazlıqların öyrənilməsi tək komponentlərin tarazlıq qatılıqlarını müəyyən etməyə yox, həm də reaksiya üçün ΔH və ΔS kəmiyyətlərini hesablamağa imkan verir.

İzoxor reaksiyalar üçün (VII.14) tənliyi və həm də bizə məlum olan Hibbs – Helmholtz tənliyi

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v$$

əsasında reaksiyanın izoxora tənliyini çıxarmaq olar.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{dU}{RT^2} \quad (\text{VII.22})$$

(VII.19) və (VII.22) tənlikləri göstərir ki, endotermik reaksiyalar üçün ($\Delta H > 0$) temperaturun artması ilə K_p artır (tənliyin sağ tərəfi müsbətdir, sol tərəfin də

müsbət olması üçün temperaturun artması ilə K artmalıdır). Ekzotermik reaksiyalar ($\Delta H < 0$) üçünə əksinə. Deməli, endotermik reaksiyaların maksimal təmliğı mümkün qədər yüksək temperaturlarda, ekzotermik reaksiyalarınki isə aşağı temperaturlarda əldə edilir.

VII.6. Tarazlıq sabitinin təzyiqdən asılılığı

Bildiyimiz kimi tarazlıq sabitinin müxtəlif formaları arasında yalnız K_N təzyiqdən asılıdır:

$$K_N = K_P \cdot (P)^{-(z+l-b-d)} = K_P \cdot P^{-\Delta n} \quad (\text{VII.11})$$

Δn -reaksiya nəticəsində sistemdə ümumi mol sayının dəyişməsidir.

Bu ifadəni loqarifmalasaq:

$$\ln K_N = \ln K_P - \Delta n \ln P$$

K_P -nin yalnız T -dən asılı olduğunu nəzərə alıb, bu ifadəni təzyiqə görə differensiallasaq:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta n}{P}$$

Reaksiyanın başlanğıcında: $PV_1 = n_1 RT$;

Reaksiyanın sonunda:

$$PV_2 = n_2 RT$$

Onda reaksiya nəticəsində həcmnin dəyişməsi:

$$V_2 - V_1 = (n_2 - n_1) RT \frac{1}{P} \quad \text{və ya:} \quad \frac{\Delta V}{RT} = \frac{\Delta n}{P}$$

Deməli, sabit temperaturda:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{VII.23})$$

Bu tənlik Plank tənliyi adlanır. Həmin tənlikdən görünür ki, reaksiya nəticəsində həcm dəyişikliyi olmur, onda belə reaksiyada təzyiqin dəyişməsi tarazlıq sabitinə təsir etmir, yəni:

$\Delta V = 0$ olduqda:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = 0$$

Əgər $\Delta V < 0$ olarsa: $\frac{d \ln K_N}{dP} > 0$ Əgər $\Delta V > 0$, onda: $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$

VII.7 Mütəhərrik tarazlıq prinsipi

K_p, K_C və K_N kəmiyyətləri izobara, izoxora və Plank tənlikləri əsasında hesablanırlar. Ümumi halda xarici şərait dəyişdikdə tarazlığın sürüşmə istiqaməti mütəhərrik tarazlıq prinsipi ilə müəyyən edilir (Le-Şatalye, Braun). Bu prinsipə görə əgər davamlı tarazlıq vəziyyətində olan sistemə kənardan təsir edilərək, onun tarazlıq vəziyyətini müəyyən edən şərtlərdən hər hansı biri dəyişdirilərsə, onda sistemdə kənardan göstərilən təsirin azalması istiqamətində proses güclənir və tarazlığın sürüşməsi də həmin istiqamətdə gedir. Məsələn:



Bu reaksiyada temperaturun azalması və təzyiqin artması zamanı ammoniyanın ekzotermik sintez reaksiyası güclənir, çünki məhz bu istiqamətdə təzyiqin azalması və temperaturun artması baş verir.

VII.8. Real qaz sistemlərində termodinamiki tarazlıq. Uçuculuq və aktivlik

Hər hansı bir termodinamiki funksiyayı, məsələn,

$$(\partial G / \partial P)_T = V; \quad (\partial G / \partial T)_P = -S$$

funksiyalarını inteqrallamaq üçün sistemin (cismin) hal tənliyini bilmək zəruridir.

İdeal qazlarda bu halda Mendeleyev-Klapeyron tənliyindən istifadə edilir:

$$PV = nRT \quad 1 \text{ mol üçün:} \quad PV = RT$$

Bu tənliyə görə $(\partial G / \partial P)_T = V$ ifadəsini təyin edək.

$$\text{Məlumdur ki: } \partial G = -SdT + VdP: \quad T = \text{const} \text{ olduqda: } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Bu ifadəni integrallasaq və ideal qazın hal tənliyini nəzərə alsaq:

$$G = RT \ln P + \text{const}$$

$$P = P^0 \text{ halında:} \quad G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Əgər standart hal kimi $P^0 = 1 \text{ atm}$ qəbul etsək: $G = G^0 + RT \ln P$

Real qaz üçün bu tip tənliklər çox mürəkkəb xarakter daşıyır. Bununla əlaqədar olaraq real qazlar üçün hal tənliklərində sadəliyi saxlamaq məqsədilə Lüs təzyiqi (P) uçuculuq (fuqitivlik) adlanırdığı f kəmiyyəti ilə əvəz etməyi təklif etmişdir. Uçuculuq qazlar üçün təzyiq və temperaturdan, qaz qarışıqları üçünsə, həm də qarışığın tərkibindən asılıdır və o, təzyiq vahidləri ilə ifadə edilir. Digər sözlə, uçuculuq elə düzəlişlə qəbul edilən təzyiqdir ki, bu halda verilən temperaturda və həcmdə real qaz bir növ ideal qaz xassələrinə malik olur:

$$f = \gamma P \quad (\text{VII.24})$$

γ - uçuculuq əmsalı və ya aktivlik əmsalı adlanır.

Əgər real qaz aşağı temperatura və yüksək təzyiqə malik olarsa, onda f təzyiqdən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Təzyiqin qiyməti azaldıqca:

$$\lim(f/P)_{P \rightarrow 0} = 1$$

Onda: $\gamma = 1$.

Lüsə görə sabit temperaturda 1 mol qaz üçün: $G = G^0 + RT \ln f$ və $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$

$$\text{Real qazlar üçün:} \quad K_f = \frac{f_Z^z \cdot f_L^l}{f_B^b \cdot f_D^d} = \frac{P_Z^z \cdot P_L^l}{P_B^b \cdot P_D^d} \cdot \frac{\gamma_Z^z \cdot \gamma_L^l}{\gamma_B^b \cdot \gamma_D^d}$$

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_f - \ln \frac{f_Z^z \cdot f_L^l}{f_B^b \cdot f_D^d} \right)$$

K_f -termodinamiki tarazlıq sabiti adlanır və o təzyiqdən asılı deyil.

Müvafiq hesabatlar üçün f hər hansı bir standart hala aid edilməlidir.

$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1$ göstərir ki, $P = 0$ olduqda, $f = 0$ olur. Bu hal standart hal kimi qəbul edilə bilməz, çünki bu halda $G = G^0 + RT \ln f$ -ə görə $G = -\infty$ olmalı idi. Bu isə mümkün deyil. Buna görə standart hal kimi elə hipotetik hal götürülür ki, verilən temperaturda qazın təzyiqi $P = 1 \text{ atm}$ (və ya qarışığında $P_i = 1 \text{ atm}$) olsun və o özünü ideal qaz kimi aparsın.

Kondensləşmiş fazalar üçün uçuculuq əvəzinə aktivlik kəmiyyətindən istifadə edilir.

$$a = \frac{f}{f_0}$$

yəni bu eyni bir temperaturda verilən hala uyğun uçuculuğun standart hala uyğun gələn uçuculuğa olan nisbətidir.

Onda:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

$\mu_i^* - a_i =$ halında. i komponentinin kimyəvi potensialıdır.

VIII. KİMYƏVİ REAKSİYALARIN KİNETİKASI

VIII.1. Formal kinetika. Əsas anlayışlar

Kinetika fiziki kimyanın elə bir bölməsidir ki, o kimyəvi reaksiyaların sürətini (kimyəvi reaksiya kinetikasi) və faza çevrilmələrinin sürətini (heterogen proseslərin kinetikasi) öyrənir. Reaksiyaların sürəti bir çox faktorlardan asılıdır: reaksiyaya girən maddələrin təbiəti, qatılıq, temperatur, təzyiq, katalizatorun iştirakı. Heterogen proseslər halında isə sürət bu deyilənlərdən əlavə həm də səthin vəziyyətindən, kütlə və istilik mübadiləsindən də asılıdır. Kinetikanı adətən, iki əsas bölməyə ayırırlar:

1. Formal kinetika - bu bölmə reaksiyanın mexanizmini öyrənmədən yalnız onun sürətinin təsvirini verir və buna görə də formal kinetika adlanır.

2. Kimyəvi kinetika - bu bölmə reaksiyanın sürətini öyrənməklə proses zamanı reallaşan elementar aktların mexanizmini müəyyən edir.

Prosesdə iştirak edən fazaların sayından asılı olaraq, homogen reaksiyaların kinetikasi (bir faza) və heterogen reaksiyaların (çox faza) kinetikasi mövcuddur. Sonuncu halda ən azı iki proses reallaşır: reaksiyaya girən maddələrin səthə daşınması (diffuziya) və maddələrin kimyəvi qarşılıqlı təsiri.

Bu proseslərdən hansının sürəti zəifdirsə o mərhələ limitləşdirici mərhələ və ya müəyyənədicə mərhələ adlanır. Əgər limitləşdirici mərhələ diffuziya prosesidirsə, onda deyirlər ki, proses diffuziya oblastında gedir. Əgər limitləşdirici mərhələ kimyəvi qarşılıqlı təsirin özüdürsə, onda hesab edilir ki, proses kinetika oblastında gedir. Əgər hər iki prosesin sürəti bir-birinə çox yaxındırsa, onda deyilir ki, proses keçid oblastında gedir.

Kinetikalda əsas anlayış sürət anlayışıdır. Sürət dedikdə, vahid həcmdə, vahid zamanda reaksiyaya girən maddə miqdarı nəzərdə tutulur. Sürət vaxtdan asılı olaraq dəyişdiyi üçün onu adətən qatılığın dəyişməsinin zamana görə törəməsi şəklində müəyyənləşdirirlər:

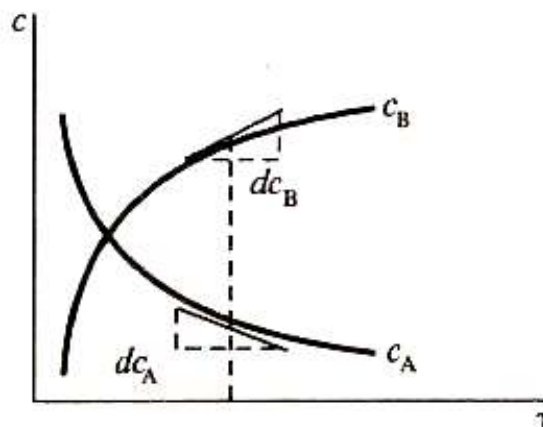
$$\omega = -\frac{dC}{d\tau} \quad (\text{VIII.1})$$

ω - sürət, C - qatılıq, τ - zamandır.

Mənfi işarəsi onu göstərir ki, zaman keçdikcə götürülmüş ilkin maddənin qatılığı azalır. Əgər reaksiyaya girən maddənin yox, reaksiya məhsulunun qatılığını götürsək, onda sürətin ifadəsi:

$$\omega = \frac{dx}{d\tau} \quad (\text{VIII.2})$$

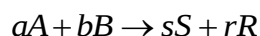
Şəkil VIII.1 Kinetik əyrilər: ilkin (A) və son (B) maddələrin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi



x - reaksiya məhsullarının birinin qatılığıdır. Qrafiki olaraq, sürət $C = f(\tau)$ əyrisinə (bu əyri kinetik əyri adlanır) verilmiş an üçün çəkilən toxunanın mailliyi ilə təyin edilir. (şəkil VIII.1) Kütlələrin təsiri qanununa görə kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya girən maddələrin qatılığı ilə düz mütənasibidir. Hər hansı bir $2A \rightarrow P$ çevrilməsi üçün sürətin ifadəsi:

$$\omega = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A \quad (\text{VIII.3})$$

k -sürət sabiti adlanır. Reaksiyaların sürəti kimi sürət sabiti də yuxarıda sadaladığımız faktorlardan asılıdır (qatılıqdan başqa). Göründüyü kimi sürət sabiti qatılığın vahidə bərabər olduğu halda reaksiyanın malik olduğu sürətdir. Eyni vahidlə ifadə olunduqda sürət sabitlərinin qiymətlərindən istifadə edərək, müxtəlif reaksiyaların sürətlərini bir-biri ilə müqayisə edirlər. Reaksiyanın sürəti reaksiyada iştirak edən istənilən maddə üçün ifadə oluna bilər. Məsələn:



reaksiyası üçün:

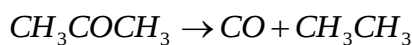
$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{s} \frac{dC_S}{d\tau} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{d\tau} \quad (\text{VIII.4})$$

Kinetikada reaksiyaların müxtəlif təsnifatını aparırlar:

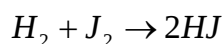
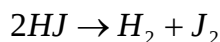
1. *Reaksiyanın molekulyarlığı*. Bu halda molekulyarlıq elementar aktda iştirak edən hissəciklərin sayı ilə müəyyən edilir. Bu təsnifata yalnız sadə və bir mərhələdə gedən reaksiyalar aiddirlər. Elementar aktda iştirak edən

hissəciklərin sayına görə reaksiyalar monomolekulyar, bimolekulyar və trimolekulyar olurlar.

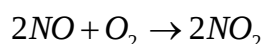
Monomolekulyar reaksiyalara $A \rightarrow P$ tipli reaksiyalar aiddir:



Bimolekulyar reaksiyalara misal olaraq $2A \rightarrow P$ və $A + B \rightarrow P$ tipli reaksiyaları göstərmək olar.



Trimolekulyar reaksiyalar çox nadir hallarda reallaşa bilirlər. Onlara misal kimi $3A \rightarrow P$, $2A + B \rightarrow P$ reaksiyaları göstərilə bilər



Göründüyü kimi bu təsnifatda reaksiyaların heç birində reaksiya məhsulunda maddələrin sayı nəzərə alınmır. Çünki molekulyarlıq dedikdə, yalnız (eyni anda) reaksiyaya giren hissəciklərin sayı nəzərdə tutulur.

2. *Reaksiyanın tərtibi.* Bu anlayış reaksiyanın çıxarılmış kinetik tənliyinin forması ilə müəyyənləşdirilir və bu təsnifatda reaksiyanın sadə və ya mürəkkəb olmasına fərq qoyulmur. Kimyəvi reaksiyaların tərtibini tapmaq üçün reaksiyanın kinetik tənliyi yazılır və bu tənlikdəki qatılıqların üslləri toplanır. Məsələn,

$$\omega = kC_A C_B^2$$

reaksiyanın tərtibi: $1 + 2 = 3$ -dür.

0, 1, 2, 3 və kəsr tərtibli reaksiyalar mövcuddur.

Sıfır tərtibli reaksiyalarda reaksiyanın sürəti qatılıqdan praktiki olaraq asılı olmur və $\omega = \text{const}$ olur. Bu tip reaksiyalara heterogen reaksiyaları misal göstərmək olar. Reaksiyanın tərtibi ilə reaksiya tənliyindəki stexiometrik əmsallar çox vaxt üst-üstə düşmür. Çünki əksər reaksiyalar mürəkkəb mexanizmə malikdir, yəni bir neçə mərhələdə baş verir.

VIII.2. Birinci tərtib birtərəfli reaksiyalar

Bu tip reaksiyalara, qeyd edildiyi kimi, asetonun parçalanmasını göstərmək olar. Bu reaksiyaların kinetik tənliyi:

$$\omega = \pm \frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{VIII.5})$$

Mənfi işarəsi ilkin maddə olan asetona, müsbət işarəsi isə reaksiya məhsullarına aiddir. VIII.5) tənliyini asetonun parçalanması üçün yazsaq:

$$\begin{aligned}\omega &= -\frac{dC}{dt} = kC \\ -\frac{dC}{C} &= kdt\end{aligned}$$

İnteqrallama aparsaq: $-\ln C = kt + \text{const}$ (VIII.6)

Başlanğıc şərtlərdə $t=0$ olan halda: $C = C_0$. Bunu (VIII.6) – da yerinə qoysaq:

$$\text{const} = -\ln C_0 \qquad -\ln C = kt - \ln C_0$$

Buradan: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ (VIII.7)

k - reaksiyanın sürət sabiti, t - zaman, C_0 - ilkin qatılıq, C - isə t zamanına uyğun qatılıqdır.

Birinci tərtib reaksiyaların sürət sabitini tapmaq üçün reaksiyaya daxil olan maddənin ilkin qatılığını və müəyyən zaman anındakı qatılığı bilmək lazımdır. Tutaq ki, reaksiya V həcmli qabda gedir. $t=0$ anında asetonun molyar miqdarı - a mol və müəyyən t_1 anında isə $(a-x)$ mola bərabərdir. Yəni, bu zaman ərzində x mol aseton parçalanmış olur. Onda reaksiyanın sürəti üçün yazı bilərik:

$$\omega = -\frac{d(a-x)}{Vdt} = k \left(\frac{a-x}{V} \right) \quad (\text{VIII.8})$$

Burada: $\frac{a-x}{V} = C$ - qatılıqdır. $-\frac{d(a-x)}{a-x} = kdt$

ifadəsini integrallasaq: $-\ln(a-x) = kt + \text{const}$

Başlanğıc şərtləri daxil etsək $t = 0$ anında: $a - x = a$ ($x = 0$)

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a \quad kt = \ln a - \ln(a-x)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{VIII.9})$$

(VIII.7) və (VIII.9) tənlikləri birtərtibli reaksiyanın kinetik tənlikləridir.

VIII.3. İkinci tərtib birtərəfli reaksiyalar

Bu reaksiyalar üçün kinetik tənlik: $\omega = \pm \frac{dC}{dt} = kC_1C_2$ (VIII.10)

$$C_1 = C_2 \quad \text{olduqda:} \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad \text{və ya:} \quad -\frac{dC}{C^2} = kdt \quad (\text{VIII.11})$$

Bu ifadəni integrallasaq: $\frac{1}{C} = kt + \text{const}$

$$t = 0 \text{ olan halda } C = C_0 \quad \frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

$$\text{Onda:} \quad kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (\text{VIII.12})$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C} \quad (\text{VIII.12 a})$$

İndi isə $C_1 \neq C_2$ olan hala baxaq və qəbul edək ki, reaksiya sabit v həcmli qabda gedir. Tutaq ki, $t = 0$ anında ilkin maddələrdən birinin miqdarı a mol, digərininki isə b moldur və müəyyən t anından sonra ilkin maddələrdən x mol reaksiyaya daxil olur. Onda ilkin maddələrin bu anda mollar sayı müvafiq olaraq $(a-x)$ mol və $(b-x)$ mol, qatılıqları isə $\frac{a-x}{V}$ mol/l və $\frac{b-x}{V}$ mol/l olacaqdır.

Bu halda kinetik tənlik: $\omega = -\frac{dC}{dt} = k \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right)$

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = k \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right)$$

$\frac{k}{V} = k'$ əvəzləməsi aparsaq: $-\frac{d(a-x)}{dt} = k'(a-x)(b-x)$

$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)(b-x)} = k'dt$$

Yazmaq olar ki: $\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$

Yuxarıdakı ifadəni inteqrallasaq:

$$k't = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x) + const]$$

$t = 0$ olduqda: $x = 0$ Onda: $\frac{1}{a-b} (\ln b - \ln a) = const$

Bunu nəzərə alsaq:

$$k' = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (\text{VIII.13})$$

Əgər maddələrin ilkin qatılıqları eyni olsa: $a = b$

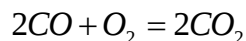
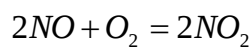
Onda: $\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^2$

İnteqrallama aparsaq: $k' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{VIII.14})$

(VIII.12), (VIII.13) və (VIII.14) ikinci tərtib reaksiyanın kinetik tənlikləridir.

VIII.4. Üçüncü tərtib birtərəfli reaksiyalar

Bu tip reaksiyalara çox az hallarda rast gəlinir:



Ümumi halda bu tip reaksiyalar üçün kinetik tənlik:

$$\omega = \pm \frac{dC}{dt} = kC_1C_2C_3$$

Yuxarıdakı reaksiyalar üçün: $\omega = kC_1^2C_2$

Sadəlik üçün $C_1 = C_2 = C_3$ olan hala baxaq. Bu halda:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \Rightarrow -\frac{dC}{C^3} = kdt \Rightarrow -\int \frac{dC}{C^3} = \int kdt \Rightarrow \frac{1}{2C^2} = kt + const$$

$$t=0 \text{ halı üçün: } C=C_0 \Rightarrow const = \frac{1}{2C_0^2}$$

$$\text{Onda: } kt = \frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} \Rightarrow k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (\text{VIII.15})$$

(VIII.15) tənliyi üçüncü tərtib reaksiyaların kinetik tənliyidir.

Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif tərtibli reaksiyaların kinetik tənlikləri və onların həlli verilmişdir (cədvəl VIII.1).

Bu formullar göstərir ki, 0 və I tərtibli reaksiyalardan başqa n tərtibli reaksiya üçün verilmiş müvafiq rəqəmi yerinə yazdıqda yuxarıdakı tənliklərdən biri alınır. Bu cədvəldən görünür ki, ayrı-ayrı tərtibli reaksiyalar üçün sürət sabiti müxtəlif mənalar daşıyır və buna görə də müxtəlif tərtibli reaksiyalar üçün sürət sabitlərinin tutuşdurulması mənasızdır və o reaksiyalar üçün yalnız sürətləri müqayisə etmək olar.

Cədvəl VIII.1

Reaksiya-nın tərtibi	Sürət tən-liyi	İntegrallamanın nəticələri	Sürət sabi-tinin ölçüsü	Qatılığın vaxtdan xətti asılı olan funksiyası	Yarım parçalanma müddəti
0	$-\frac{dC}{dt} = k_0$	$C_0 - C = k_0 t$	$\frac{mol}{l \cdot san}$	C	$C_0/2k_0$
1	$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$	$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$	san^{-1}	$\ln C$	$\ln 2/k_1$
2	$-\frac{dC}{dt} = k_{II} C^2$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_{II} t$	$l/mol \cdot san$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C_0 k_{II}}$
3	$-\frac{dC}{dt} = k_{III} C^3$	$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_{III} t$	$l^2/mol^2 san^2$	$\frac{1}{C^2}$	$\frac{3}{2k_{III} \cdot C_0^2}$
n	$-\frac{dC}{dt} = k_n \cdot C^n$	$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$	$(l/mol)^{n-1} \cdot \frac{1}{C}$	$\frac{1}{C^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k_n \cdot (n-1)C_0^{n-1}}$

Ümumi halda reaksiyaya giren maddələrin qatılıqları və stexiometrik əmsalları müxtəlif olduqda qatılığın vaxtdan asılılığını müəyyən etmək üçün qatılıq əvəzinə vahid həcmdə reaksiyaya giren maddə miqdarından istifadə etmək daha əlverişlidir.

VIII.5. Dönər reaksiyalar

Bu tip reaksiyalar və həmçinin paralel reaksiyalar mürəkkəb reaksiyalardır. Mürəkkəb reaksiyalar iki və daha çox sadə reaksiyadan ibarətdir, ona görə də bu tip reaksiyaların kinetik tənliyində iki və daha çox sürət sabiti olur. Belə reaksiyaların kinetik tənliyini tapmaq üçün formal kinetikanın əsas postulatlarından birindən - kimyəvi reaksiyaların bir-birindən asılı olmadan getmə prinsipindən istifadə olunur. Bu prinsipdə belə qəbul edilir ki, eyni zamanda reallaşan kimyəvi reaksiyalar bir-birinə təsir etmədən müəyyən sürətlə baş verirlər.

Eyni zamanda iki istiqamətdə gedən $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ reaksiyaları dönər reaksiyalar adlanırlar. Bu reaksiyalar tarazlıq vəziyyəti alınana qədər gedirlər. Tutaq ki, $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ reaksiyası birinci tərtib dönər reaksiyadır. Həmçinin tutaq ki, hər hansı bir başlanğıc $t=0$ anında A maddəsinin qatılığı a , B maddəsinin

qatılığı b -dir və hər hansı müəyyən müddətdən sonra qatılıqlar $a-x$ və $b+x$ olur. Düzünə və tərsinə gedən reaksiyaların sürət tənliklərini yazaq:

Düzünə reaksiya: $\omega_1 = k_1(a-x)$ (VIII.16)

Tərsinə reaksiya: $\omega_2 = k_2(b+x)$ (VIII.17)

Reaksiyanın ümumi sürət tənliyi:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) \quad (\text{VIII.18})$$

Bu tənliyi dəyişdirib, başqa şəkildə yazsaq:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) \quad (\text{VIII.19})$$

Tarazlıq halında $\frac{dx}{dt} = 0$ olduğundan, həmin hal üçün:

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_\infty$$

$x_\infty - A$ və ya B maddəsinin qatılığının ilkin haldan tarazlıq halına qədərki vaxtda dəyişməsidir. Axırını ifadəni (VIII.19) tənliyində nəzərə alıb, dəyişənləri qruplaşdırsaq:

$$\frac{dx}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2) dt$$

$x=0, t=0$ şərtində inteqrallama aparsaq: $\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_2)t$ (VIII.20)

Göründüyü kimi aldığımız bu tənlik birtərtibli dönməyən reaksiya üçün alınan tənliklə prinsipcə oxşardır və bu tənlikdə k əvəzinə $(k_1 + k_2)$, C əvəzinə isə x_∞ iştirak edir. Düzünə və tərsinə reaksiyaların sürət sabitlərini hesablamaq üçün

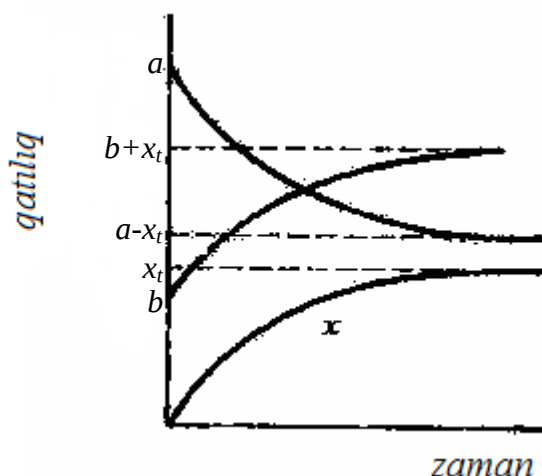
$k_1 + k_2$ ifadəsindən başqa $\frac{k_1}{k_2}$ nisbəti də müəyyən edilməlidir. Bildiyimiz kimi $\frac{k_1}{k_2}$

nisbəti tarazlıq sabiti K -ya bərabərdir.

Tarazlıq halında, yəni $\frac{dx}{dt} = 0$ halında (VIII.18) tənliyindən:

$$k_1(a - x_\infty) = k_2(b + x_\infty) \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \quad (\text{VIII.21})$$

Birinci tərtib döner reaksiyalarda reaksiya iştirakçılarının qatılıqlarının dəyişməsi şəkil VIII.2 – də göstərilmişdir. Döner reaksiyaların kinetikasının təcrübi öyrənilməsində relaksasiya metodundan çox istifadə edilir. Relaksasiya dedikdə xarici təsir nəticəsində tarazlıq halından çıxmış sistemin tədricən termodinamiki tarazlıq halına qayıtması nəzərdə tutulur. Relaksasiya hər hansı bir τ vaxtı ilə xarakterizə edilir və qəbul edilir ki, bu vaxt ərzində sistemin öyrənilən hər hansı bir xarakteristikası tutaq ki, “e” ədədi dəfə dəyişir.



Şəkil VIII.2 Birtərtibli döner reaksiyanın kinetik ayrılıqları

x

Prosesin xarakterindən asılı olaraq relaksasiya müddəti çox müxtəlif ola bilər (10^{-13} saniyədən 10^6 ilə qədər). Relaksasiya metodunda öyrənilən sistem hər hansı bir şəraitdə tarazlıq vəziyyətinə gətirilir. Sonradan müəyyən impuls təsir etməklə o sistem tarazlıq vəziyyətindən çıxarılır və onun sonradan tarazlıq vəziyyətinə qayıtması tədqiq edilir. Birinci tərtib reaksiyalar üçün (VIII.20) tənliyinə müvafiq redaksiya vaxtı:

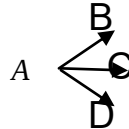
$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad (\text{VIII.22})$$

Əgər bu qiyməti (VIII.20) tənliyində nəzərə alsaq:

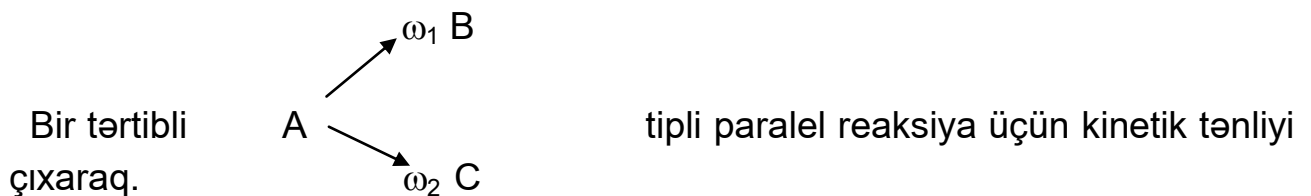
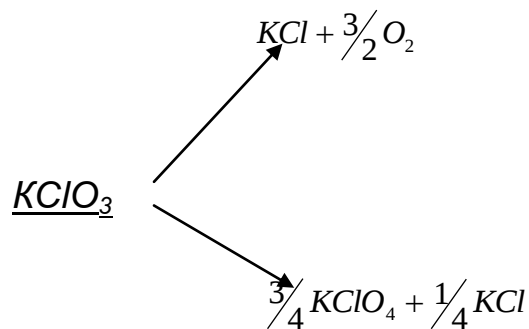
$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{VIII.23})$$

VIII.6. Paralel reaksiyalar

Paralel reaksiyalar o reaksiyalara deyilir ki, ilkin halda götürülmüş maddədən iki və daha çox istiqamətdə reaksiyaya girsinlər:



Bu reaksiyalara misal olaraq, Bertole duzunun parçalanmasını göstərmək olar:



Hər iki reaksiya üçün sürət tənliyini yazsaq:

$$\omega_1 = \frac{dx_1}{dt}$$

$$\omega_2 = \frac{dx_2}{dt}$$

x_1 və x_2 hər hansı t anında uyğun olaraq B və C maddələrinin reaksiya nəticəsində alınmış miqdarlarıdır. $x = x_1 + x_2$ həmin müddət ərzində A maddəsinin sərf olunmuş miqdarıdır. Əgər A maddəsinin ilkin qatılığı a -olarsa

(C_0), onda t anından sonra qatılıq ($a-x$) olacaqdır. Bunu paralel gedən reaksiyaların sürət tənliyində nəzərə alsaq:

$$\omega_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x) \quad (\text{VIII.24})$$

$$\omega_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x) \quad (\text{VIII.25})$$

Reaksiyanın ümumi sürəti bu iki reaksiyanın sürətləri cəmi kimi göstərilə bilər:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

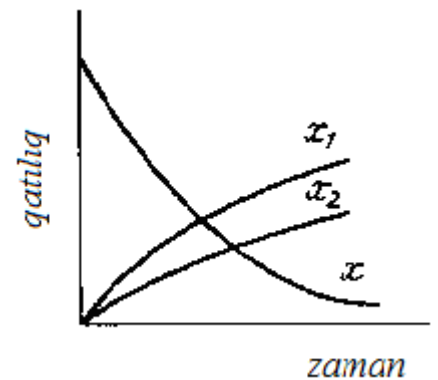
Bu son tənliyi reaksiyanın başlanğıc halı üçün ($x=0, t=0$) inteqrallasaq:

$$\ln \frac{a}{a-x} = t(k_1 + k_2)$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{VIII.26})$$

Göründüyü kimi dönər reaksiyalarda olduğu kimi bu halda da alınan tənlik mahiyətə birtərtibli dönməyən reaksiyalar üçün alınan tənliklə oxşardır. Bu halda da ümumi sürət sabiti kimi ($k_1 + k_2$)

ifadəsi iştirak edir. Hesabatlar üçün zəruri olan $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$



Şəkil VIII.3. Birtərtibli iki paralel reaksiya üçün kinetik əyrilər

nisbətini tapmaq məqsədilə (VIII.24) tənliyi (VIII.25) tənliyinə bölünür:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

Sonra bu tənlik $0 - x_1$ və $0 - x_2$ sərhədlərində inteqrallanır. Baxılan bu reaksiyalar üçün kinetik əyrilər şəkildə verilmişdir (şəkil VIII. 3).

VIII.7. Qoşulmuş reaksiyalar

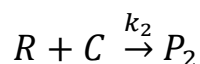
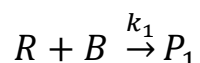
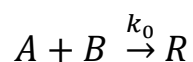
Məlumdur ki, bir çox kimyəvi reaksiya aralıq aktiv hissəciklərin əmələ gəlməsi hesabına reallaşır. Əgər təcrübənin hər hansı bir şəraitində (təzyiq, temperatur) bu aktiv hissəciklərin əmələgəlmə sürəti kiçikdirsə onda reaksiyanın ümumilikdə sürəti az olur. Təbiidir ki, hər hansı bir yolla sistemdə aktiv hissəciklərin qatılığı artırılarsa onda reaksiyanın sürəti də artmalıdır. Aktiv hissəciklərin qatılığının artırılması müxtəlif üsullarla aparıla bilər: sistemdə həmin aktiv hissəciklərin yaranması ilə gedən digər bir reaksiyanın aparılması; sistemə işığın və ya digər ionlaşdırıcı radiasiyası; elektrik boşalması ilə təsir edilməsi və s.

Kimyada elə hallara rast gəlinir ki, sistemdə verilən şəraitdə hər hansı reaksiyanın getməsi həmin sistemdə və həmin şəraitdə özü müstəqil gedə bilməyən digər bir reaksiyanın getməsinə induksiya edir, digər sözlə həmin reaksiyanın reallaşmasını mümkün edir. Əgər iki reaksiyadan biri yalnız həmin sistemdə ikinci reaksiyanın getməsi halında reallaşırsa onda bu iki reaksiya qoşulmuş reaksiyalar adlanırlar. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin bu forması kimyəvi induksiya adlanır. Təbiidir ki, yalnız mürəkkəb reaksiyalar qoşulmuş ola bilərlər. Elementar reaksiyaların müstəqil getmə prinsipinə görə sadə, elementar reaksiya digər reaksiya tərəfindən induksiya oluna bilməz. Bu prinsipə görə sadə reaksiyanın sürət sabiti həmin sistemdə eyni vaxtda digər reaksiyaların gedib getməməsindən asılı deyil.

Kimyəvi induksiyanın mexanizminin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bu halda eyni bir aralıq maddə (və ya maddələr) – aktiv hissəciklər qoşulmuş reaksiyaların hər ikisində iştirak edir. Reaksiyaların birində aktiv hissəcik o miqdarda əmələ gəlir ki, o miqdar hər iki reaksiyanın kvazistasionar getməsi üçün kifayət edir.

Kimyəvi induksiyada komponentləri arasında kimyəvi qohumluğu çox yüksək olan ($A_1 \gg 0$) hər hansı (1) reaksiyası komponentləri arasında kimyəvi qohumluğu çox az olan ($A_2 \ll 0$) digər bir (2) reaksiyasını induksiya edir. Ən

sadə halda qoşulmuş reaksiyalar sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



A , B və C maddələrindən ibarət olan sistemdə A maddəsi B maddəsi olmadıqda C maddəsi ilə reaksiyaya girmir və o aktor adlanır; B maddəsi aktor ilə reaksiyaya girir, A və C maddələri arasında reaksiyaları induksiya edir və induktor adlanır; C maddəsi A maddəsi ilə yalnız kimyəvi induksiya hesabına reaksiyaya girir və akseptor adlanır. Yuxarıdakı sxemdə R – aktiv aralıq maddə, P_1 və P_2 – induktor və akseptorun çevrilmə məhsullarıdır.

Aralıq aktiv R maddəsinin sistemdə toplanmasının kinetikasının tənliyi:

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_0 C_A C_B - k_1 C_R C_B - k_2 C_R C_C$$

Aktiv aralıq maddənin qatılığını stasionar hesab etsək həmin qatılığı ilkin stabil maddələrin qatılıqları vasitəsilə ifadə etmək olar:

$$C_R = \frac{k_0 C_A C_B}{k_1 C_B + k_2 C_C}$$

İlkin C və B maddələrinin sərf olunmalarının differensial tənlikləri:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = -k_2 C_R C_C$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -k_0 C_A C_B - k_1 C_R C_B$$

Birinci differensial tənliyi ikinciə bölşək:

$$\frac{dC_C}{dC_B} = \frac{k_2 C_C}{\frac{k_0 C_A C_B + k_1 C_B}{C_R}}$$

Axırncı ifadədə aralıq birləşmənin qatılığını ifadə edən tənliyi nəzərə alsaq:

$$\frac{dC_C}{dC_B} = \frac{k_2 C_C}{2k_1 C_B + k_2 C_C}$$

İnteqrallama aparsaq:

$$C_B = \frac{C_C}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} + \left\{ C_{B,0} - \frac{C_{C,0}}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} \right\} (C_{C,0})^{-\frac{2k_1}{k_2}} (C_C)^{\frac{2k_1}{k_2}}$$

$\frac{dC_C}{dC_B}$ kəmiyyəti göstərir ki, bir molekul indukora akseptor molekulunun hansı miqdarı sərf olunur. Bu kəmiyyət induksiya faktoru adlanır və o Φ ilə işarə olunur.

$$\frac{dC_C}{dC_B} = \Phi$$

Sadə sxemdə induksiya faktoru həmişə vahiddən kiçikdir və akseptorun qatılığının induktorun qatılığına nisbəti artdıqca bu kəmiyyət vahidə yaxınlaşır.

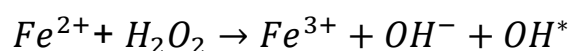
Qoşulmuş reaksiyaların üç növü vardır.

1.Reaksiya gedişində induktor azalır, yəni reaksiya sönür və prosesin sürəti azalır. Bu tip reaksiyalarda induksiya faktorunun qiyməti sıfırdan böyük olur. Reaksiyanın gedişatında induktor müəyyən stexiometrik nisbətdə sərf olunur: akseptorun qatılığının induktorun qatılığına nisbəti artdıqca və induksiya faktoru son həddə yaxınlaşır.

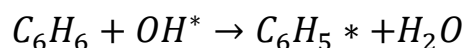
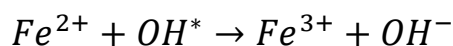
2.Reaksiya zamanı induktorun və ya aralıq maddənin regenerasiyası (bərpası) baş verir. Bu halda akseptorun daha böyük miqdarı reaksiyaya girir və induksiya faktoru artır. Son həddə aralıq məhsul tamamilə regenerasiya olduğundan kəsinin məxrəci sıfıra bərabər olur və bu halda induksiya faktorunun qiyməti sonsuzluğa bərabər olur. Belə proseslər stasionar proseslər adlanır. Bunlara misal olaraq katalitik prosesləri və stasionar, şaxələnməmiş zəncirvari reaksiyaları göstərmək olar. Bu halda qoşulma hadisəsi katalizə keçir və induksiya faktoru sonsuzluğa yaxınlaşır.

3.Reaksiyanın gedişində induktorun miqdarı artır və ya yeni induktor yaranır. Bu hadisə öz-özünə induksiya adlanır. Öz-özünə induksiya başlanğıcda öz-özünə sürətlənmə ilə xarakterizə olunur. Buna misal olaraq şaxələnməmiş zəncirvari reaksiyaları göstərmək olar. Belə reaksiyalarda induktorun qatılığı artır və induksiya faktorunun qiyməti sıfırdan kiçik olur.

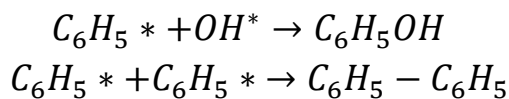
Qoşulmuş reaksiyalara misal olaraq benzolun və ya HJ -in H_2O_2 ilə oksidləşməsini göstərmək olar. Təcrübədə göstərir ki, bu reaksiyalar yalnız o vaxt gedir ki, o sistemdə paralel olaraq, 2 valentli dəmirin H_2O_2 ilə 3 valentli dəmirə oksidləşməsi prosesi reallaşsın. Məsələn, sulu məhlulda benzol hidrogen peroksidlə oksidləşmir, lakin sistemə Fe(II) kationunun hər hansı bir duzunu əlavə etdikdə o fenol və difenilə çevrilir. Bu reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimidir. Birinci mərhələdə sərbəst radikallar alınır:



Sonrakı mərhələdə alınmış radikallar Fe(II) və benzolla reaksiyaya girirlər:



Bundan əlavə radikalların rekombinasiyası baş verir:

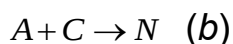
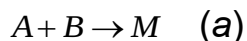


Bu mexanizmdən görünür ki, hər iki reaksiya onlar üçün ümumi olan OH^* radikalının iştirakı ilə gedir. Ümumi hal üçün qeyd etsək: (b) reaksiyasında alınan aralıq maddələr B maddəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olduqdan sonra B maddəsi A maddəsi ilə reaksiyaya girir.

Bu və digər misallr (məsələn, H_2SO_3 turşusunun $HBrO_3$ turşusu ilə oksidləşməsi və s.) göstərir ki, aktor, induktor və akseptoru başqa formada da ifadə etmək olar:

- aktorv qoşulmuş reaksiyaların hər ikisində iştirak edən molekul və ya maddədir
- induktor aktorla qarşılıqlı təsirdə olmaqla onun reaksiya qabiliyyətini bir növ üzə çıxarır
- akseptor aktiv aralıq maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə son məhsula çevrilir.

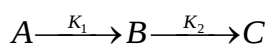
Sonda qeyd edək ki, qoşulmuş reaksiyalara bir növ aşağıdakı tip paralel reaksiyaların :



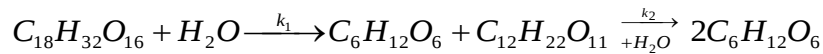
xüsusi halı kimi də baxmaq olar. Belə ki, göstərilən hər iki reaksiya üçün ilkin maddələrdən biri A maddəsidir. Qoşulmuş reaksiyaların xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, (a) reaksiyası yalnız (b) reaksiyasının iştirakı ilə gedə bilər, yəni bir növ (b) reaksiyası (a) reaksiyasını induksiya edir. Qoşulmuş reaksiyalar texnologiyanın bir çox proseslərində reallaşır və mühüm yer tuturlar.

VIII.8. Ardıcıl reaksiyalar

Adından göründüyü kimi ardıcıl reaksiyalar bir neçə mərhələdən ibarətdir və alınan maddə bir mərhələdə çevrilərək digər maddəyə keçir:



Göründüyü kimi bu reaksiyalarda əvvəlki mərhələnin məhsulu özündən sonra gələn mərhələdə ilkin maddə rolunu oynayır. Bu cür reaksiyalara tipik misal olaraq trisaxaridlərin hidrolizini göstərmək olar. Bu proses zamanı ilkin mərhələdə trisaxarid disaxaridə və monosaxaridə parçalanır. Sonradan ikinci mərhələdə alınmış disaxarid hidrodizə uğrayaraq, monosaxarid əmələ gətirir:



Ümumiyyətlə, götürdükdə bu cür proseslərdə mərhələlərin sayı ikidən çox da ola bilər. Bu cür reaksiyaların kinetikasının öyrənilməsi çox çətin və müvafiq tənliklər sistemi differensial tənliklər şəklində olur. Ümumi prosesin sürəti elə mərhələnin sürəti ilə müəyyənləşdirilir ki, o mərhələnin sürəti ən kiçik olsun. Bu proseslərdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edən maddələr aralıq maddələrdir. Yuxarıda göstərdiyimiz halda aralıq maddəsi olan *B*-nin qatılığı iki prosesin sürətləri nisbətindən asılıdır:



Yuxarıda göstərilən birtərtibli ardıcıl reaksiyanın kinetik tənliyini araşdıraraq. Tutaq ki, reaksiyanın başlanğıc anında sistemdə yalnız *A* maddəsi mövcuddur. Bu sistemə kütlələrin təsiri qanununu və kimyəvi reaksiyaların müstəqil getmə prinsipini tətbiq edək.

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

Reaksiyanın başlanğıc anı üçün: $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Bu tənliklər sisteminin həlli:

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \end{cases}$$

Buradan aralıq maddənin maksimum miqdarına müvafiq olan vaxtı təyin etmək olar:

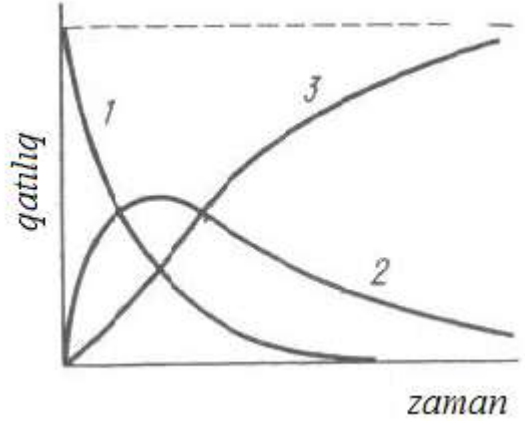
$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

Bu maksimumun qiyməti k_2 / k_1 nisbəti ilə təyin edilir. Əgər $k_2 \gg k_1$ olarsa onda aralıq məhsulun toplanmasına imkan olmur və buna görə də zamanın istənilən anında bu məhsulun qatılığı az olur. Bu halda kinetik tənliklərin analizi məqsədilə Bodenşteynin kvazistasionar qatılıqlar metodundan istifadə etmək olar.

Qarfiqi olaraq A maddəsinin azalmasını (1 əyrisi), C maddəsinin əmələ gəlməsini (3 əyrisi) və B maddəsinin çevrilməsini (2 əyrisi) göstərək (şəkil VIII.4).

Göründüyü kimi B maddəsinin qatılığının zamandan asılılığı ekstremal xarakter daşıyır. Bu o deməkdir ki, reaksiyanın ilkin anlarından sistemdə bu maddənin toplanması gedir və sonrakı mərhələdə həmin maddənin çevrilməsi nəticəsində əyri azalan xətt üzrə davam edir. Hesablamalar göstərir ki, k_1/k_2 -nin kiçik qiymətlərində 3 əyrisinin əvvəli demək olar ki, absis oxu ilə üst-üstə düşür.

Ardıcıl reaksiyaların kinetikasının tədqiqini sadələşdirmək üçün yuxarıda qeyd edildiyi kimi Bodenşteynin stasionar qatılıqlar metodundan istifadə edilir. Bu metodda fərz edilir ki, aralıq maddələrinin qatılıqları çox kiçikdirlər və onlar zamanca dəyişmirlər, yəni stasionar qatılığa malikdirlər. Bu metod özünü elə hallar üçün daha çox doğruldur ki, B maddəsi yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olsun, yəni: $k_2 \gg k_1$. Bu cür hallar katalitik proseslərdə, zəncirvari reaksiyalarda reallaşırlar. Bu halda çox tez yaranan rejimdə aralıq maddələr çox kiçik qatılıqlara malik olurlar və onların qatılıqları bir növ stasionar formada qəbul edilməlidir.



Şəkil VIII. 4. Birtərtibli iki ardıcıl reaksiyanın kinetik əyriləri

VIII.9. Reaksiya tərtibinin təyin edilməsi üsulları

Reaksiyanın tərtibinin təyin edilməsi zamanı müvafiq kinetik tənliyin həllini asanlaşdırmaq üçün adətən, reaksiyaya giren maddələrin qatılıqlarını eyni götürürlər. Digər üsulda komponentlərdən birini o qədər artıqlaması ilə götürürlər ki, reaksiya zamanı onun qatılığının dəyişməsi nəzərə alınmır və reaksiyanın tərtibi qatılığı çox götürülməyən komponentə görə müəyyənləşdirilir. Sonradan bu təcrübi əməliyyat digər komponentin çox götürülməsi ilə təkrar edilir. Reaksiyanın ümumi tərtibi ayrı-ayrı komponentlər

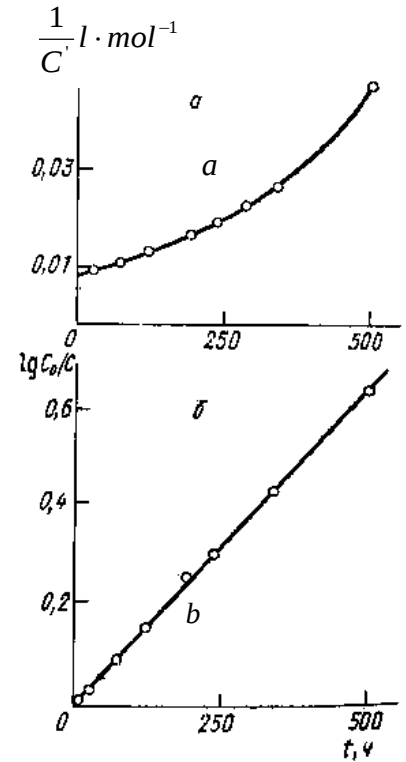
üçün alınmış tərtiblərin cəminə bərabər olur. Reaksiya tərtibinin müəyyən edilməsinin bir neçə üsulunu nəzərdən keçirək.

1.Yerinə qoyma üsulu. Bu üsulda təcrübi şəkildə alınmış nəticələr 1, 2, 3 tərtibli reaksiyaların tənliyində yerinə yazılır (ayrı-ayrı qatılıqlar üçün).

Əgər hər hansı tənlikdə müxtəlif qatılıqlar və zamanlar üçün sürət sabitinin qiyməti sabit qalarsa (çox kiçik kənaraçıxmalar nəzərə alınmamaqla), deməli, reaksiya həmin tərtibə malikdir. Məsələn, saxarozanın inversiya reaksiyası üçün alınmış təcrübi nəticələr bir tərtibli reaksiya tənliyində yerinə yazıldıqda k -nın qiyməti sabit qalır. İki tərtibli reaksiya üçün yerinə yazdıqda k -nın qiyməti get-gedə artır.

Bir çox hallarda qrafiki cəhətdən xətti asılılıq olub-olmamasına görə reaksiyanın tərtibi təyin edilir. Məsələn, yuxarıda qeyd etdiyimiz saxarozanın inversiya reaksiyası üçün müvafiq asılılıqlar aşağıdakı kimidir: (şəkil VIII.5)

Şəkil VIII.5. $\frac{1}{C} = f(t)(a)$ və $\lg \frac{C_0}{C} = f(t)(b)$
koordinatlarında saxarozanın inversiya
reaksiyasının nəticələrinin işlənməsi



Əgər alınmış nəticələrin heç biri kinetik tənliyin xətti forması ilə üst-üstə düşmürsə, deməli, reaksiya daha mürəkkəb mexanizmə aiddir.

2. Vant-Hoff metodu. Bu metod reaksiyanın sürəti ilə qatılığın loqarifması arasında xətti asılılığın mövcudluğuna əsaslanır. Məlumdur ki:

$$\omega = k \cdot C^n \quad (\text{VIII.27})$$

Buradan:

$$\lg \omega = \lg k + n \lg C \quad (\text{VIII.28})$$

Əgər $\lg \omega$ ilə $\lg C$ arasında qrafiki asılılıq qurulsa və müvafiq tənlik üçün düz xətt alınsa, həmin düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\lg k$ -ya, mailiyi isə reaksiyanın tərtibi olan n -ə bərabər olur.

3. Osvald-Noyes metodu. Bu metodda təcrübi olaraq, elə vaxtlar təyin edilir ki, həmin vaxt ərzində götürülmüş ilkin miqdar hər hansı dəfə azalsın. Tutaq ki, hər hansı bir n tərtibli reaksiyada elə bir vaxtı təyin etmişik ki, həmin vaxt ərzində ilkin olan qatılıq ν qədər azalmışır:

$$C = \frac{C_0}{\nu}$$

Yuxarıda yazılan cədvəldən verilən n tərtibli reaksiya üçün $t_{\frac{1}{\nu}}$ vaxtını təyin etsək:

$$t_{\frac{1}{\nu}} = \frac{\nu^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$$

Bu tənliyin loqarifmik forması:

$$\lg t_{\frac{1}{\nu}} = \lg \frac{\nu^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg C_0 \quad (\text{VIII.29})$$

Alınmış bu tənlik göstərir ki, əgər təcrübi nəticələr əsasında $\lg t_{\frac{1}{\nu}}$ ilə $\lg C_0$ arasında qrafiki asılılıq qurulursa, onda həmin xəttin mailliyi $(n-1)$ -ə bərabər olacaqdır.

VIII.10.Temperaturun kimyəvi reaksiya sürətinə təsiri

Məlumdur ki, kimyəvi reaksiyanın sürəti tək qatılıqdan yox, həm də temperaturdan asılıdır. Adətən, temperaturun artması ilə sürət artır. Temperaturun reaksiya sürətinə təsirinin təqribi qiymətləndirilməsi üçün reaksiya sürətinin temperatur əmsalı adlanan γ kəmiyyətindən istifadə edilir. Tutaq ki, hər hansı bir t temperaturu üçün sürət sabiti k_t , hər hansı bir $t+10^\circ\text{C}$ temperaturu üçün sürət sabiti k_{t+10} olsun. Təcrübə göstərir ki:

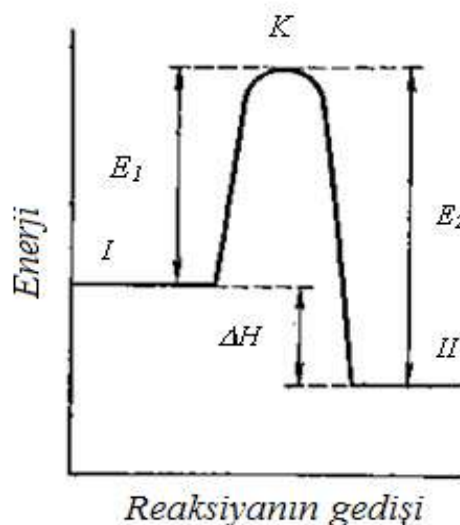
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 \div 4 \quad (\text{VIII.30})$$

Bu o deməkdir ki, temperatur 10° artdıqda, sürət 2-4 dəfə artır. Bu qaydaya Vant-Hoff qaydası deyilir. Sürət sabiti ilə temperatur arasında daha ciddi asılılıq aşağıdakı empirik tənlik vasitəsilə ifadə olunur:

$$k = Ae^{\frac{-B}{T}} \quad (\text{VIII.31})$$

A , B -emprik sabitlərdir. Bu tənliyi izah etmək üçün Vant-Hoff və Arrenius bir sıra nəzəri müddəalardan, o cümlədən, aktivləşmə enerjisi anlayışından istifadə etmişlər. Aktivləşmə enerjisinin mənasını başa düşmək üçün şəkil (VIII.6) - i nəzərdən keçirək. Bu şəkildə reaksiyanın gedişi zamanı reaksiyaya girən maddələrin enerjisinin dəyişməsi göstərilmişdir.

Şəkil VIII.6. Ekzotermik reaksiyanın gedişində enerjinin dəyişməsi



Şəkildən göründüyü kimi ilkin halda (I) reaksiyaya girən maddələr E_1 enerjisinə malik olurlar. Son halda həmin enerjinin qiyməti E_2 -yə bərabər olur (II halda). I haldan II hala keçmək üçün molekular müəyyən energetik səddi dəf etməlidirlər. Onun qiyməti K nöqtəsi ilə işarə olunmuşdur. Bu energetik səddə uyğun gələn enerji aktivləşmə enerjisi adlanır. Düzünə gedən reaksiya üçün aktivləşmə enerjisi $E_1 - E_2$, tərsinə gedən reaksiya üçün $E_2 - E_1$ ilə qiymətləndirilir. Bu asılılıq göstərir ki, molekulaların istənilən toqquşması reaksiya məhsullarının alınmasına gətirib çıxarmır. Yalnız o toqquşmalar aktiv olur ki, o halda molekulalar ən azı K nöqtəsinə müvafiq enerjiyə malik olurlar. Başqa təsir olmadıqda bu hal molekulaların toqquşması zamanı birinin kinetik enerjisinin o birinə verilməsi nəticəsində reallaşır. Molekulaların energetik cəhətdən aktivləşməsi həm də xarici təsir nəticəsində də reallaşa bilər. Aktivləşmə enerjisi haqqında təsəvvürlər bir sıra mühüm təcrübi faktorların izah olunmasına imkan yaradır.

1. Kimyəvi reaksiyaların sürəti nəzəri təsəvvürlər əsasında qiymətləndirilmiş sürətdən xeyli kiçik olur. Məsələn, hidrogen yodiddən H_2 və J_2 -nin alınması

zamanı $2 \cdot 10^7$ toqquşmadan yalnız biri reaksiya məhsullarının alınması ilə nəticələnir.

2. Termodinamiki cəhətdən mümkün olan reaksiyanın ilkin maddələri uzun müddət reaksiyaya girmədən kontaktda ola bilərlər. Məsələn, H_2 və O_2 qarışığının komponentləri (reaksiyanın istilik effekti 156 kCoul) katalizatorun iştirakı olmadıqda uzun müddət bir yerdə mövcud olurlar.

3. Toqquşmaların sayı temperaturun kvadrat kökü ilə mütənasibdir. Reaksiyanın sürəti isə (VIII.31) tənliyindən göründüyü kimi temperaturun artması ilə daha sürətlə artır. Energetik səddin mövcud olması reaksiyanın izobar tənliyi əsasında müəyyən edilə bilər. Reaksiyanın izobar tənliyi (VII.19):

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

Məlumdur ki, $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ və reaksiyanın istilik effekti, yəni reaksiya zamanı entalpiyanın dəyişməsi: $\Delta H = E_1 - E_2$.

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{E_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{E_2}{RT^2} = D$$

D- uyğunluğu ifadə edən ixtiyari kəmiyyətdir. Bu tənlik əsasında yazmaq olar ki:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + D \quad (\text{IX.32})$$

Bu tənliyi (VIII.31) tənliyinin differensial forması ilə müqayisə edək:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T^2}$$

və tam uyğunluq üçün $D = 0$ halını götürək. Bu 2 tənliyin müqayisəsi göstərir ki:

$$B = \frac{E}{R}$$

Arrenius tənliyində A-nı hər hansı bir k_0 sabiti ilə əvəz edib, B-nin aldığımız qiymətini yerinə yazsaq:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.33})$$

Əgər sonuncu tənliyi loqarifmləsək: $\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$ (VIII.33 a)

Bu tənlik Arrhenius tənliyi adlanır. k_0 - eksponensialönü vuruqdur.

VIII.11. Aktivləşmə enerjisinin hesablanması

Göründüyü kimi Arrhenius tənliyində verilən reaksiya üçün iki sabit mövcuddur. Onları tapmaq üçün təcrübi olaraq hər hansı bir T_1 və T_2 temperaturunda k_1 və k_2 sabitlərini hesablamaq lazımdır:

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

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

II tənliyi I tənlikdən çıxsaq:

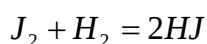
$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (\text{VIII.34})$$

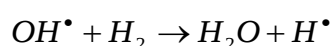
Bu tənlik iki temperaturda alınan təcrübi nəticələr əsasında aktivləşmə enerjisini hesablamağa imkan verir.

Aktivləşmə enerjisini qrafiki yolla da hesablamaq mümkündür. (IX. 33a) tənliyindən görünür ki, $\ln k$ ilə $\frac{1}{T}$ arasında xətti asılılıq vardır. Təcrübi alınan

nəticələr göstərir ki, müxtəlif tip reaksiyalar üçün aktivləşmə enerjisinin qiyməti çox müxtəlif olur. Belə ki, doymuş molekulların iştirakı ilə gedən reaksiyalarda aktivləşmə enerjisinin qiyməti çox yüksəkdirsə, reaksiya qabiliyyəti yüksək olan radikalların iştirakı ilə gedən reaksiyalarda bu enerjinin qiyməti çox kiçikdir. Məsələn:



reaksiyası üçün aktivləşmə enerjisinin qiyməti 163kCoul/mol-sa,

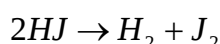


reaksiyası üçün aktivləşmə enerjisinin qiyməti cəmi 42 kCoul/mol -a bərabər olur.

VIII.12. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyə faktiki olaraq, molekulyar kinetik nəzəriyyəyə və energetik səddin mövcud olmasına əsaslanır. Hər hansı bir $2A \rightarrow P$ tipli reaksiyaya baxaq

Bu tip reaksiyalara



reaksiyasını misal göstərmək olar.

Hər hansı bir həcm vahidi üçün reaksiyaya girən maddənin n miqdarı vasitəsilə qatılığı və reaksiyaya girən maddələrin (və ya reaksiya məhsullarının) zamanca qatılığının dəyişməsi vasitəsilə sürəti ifadə edək. Hər hansı bir zaman vahidi ərzində (məsələn bir saniyə ərzində) vahid həcmdə verilən bütün n sayda molekulun toqquşması aşağıdakı kimi ifadə edilir:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 n^2 u \quad (\text{VIII.35})$$

Bu ifadədə u -kəmiyyəti molekullarının orta sürəti, D -molekulun effektiv diametridir. Məlumdur ki, moleklrların orta sürəti:

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{VIII.36})$$

Əgər (IX. 36) tənliyini (IX. 35)- də nəzərə alsaq:

$$Z = 2\pi D^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \quad (\text{VIII.37})$$

Bolsman paylanmasına görə aktiv toqquşmaların sayını müəyyən etsək:

$$Z_{akt} = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.38})$$

Məlumdur ki, bu cür reaksiyalarda istənilən elementar aktda ən azı iki molekul iştirak etməlidir. Buradan belə çıxır ki, hər hansı bir saniyədə reaksiyanın sürəti aktiv toqquşmaların sayının iki mislinə bərabər olmalıdır:

$$\omega = 2 \cdot Z_{akt} \quad (\text{VIII.39})$$

Əgər sonuncu tənlikdə Z_{akt} qiymətini (VIII.39) tənliyindən yerinə yazsaq, onda:

$$\omega = 2Ze^{-E/RT} \quad (\text{VIII.40})$$

Bu tənlikdə Z -in (VIII.37)-ci tənlikdən qiymətini yerinə yazsaq:

$$\omega = 4\pi D^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \cdot e^{-E/RT} \cdot n^2 \quad (\text{VIII.41})$$

Bu tənlikdə:

$$4\pi D^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \cdot e^{-E/RT} = k \quad (\text{VIII.42})$$

əvəzləməni aparsaq, onda,

$$\omega = k \cdot n^2 \quad (\text{VIII.43})$$

Bu tənlikdən görünür ki, k -fiziki mənağa sürət sabiti deməkdir, çünki qatılığın vahid qiymətində onun qiyməti sürətə bərabər olur. Axıncı tənlikdən k -nın qiymətini təyin edək:

$$k = \frac{\omega}{n^2} = \frac{2Z}{n^2} e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.44})$$

və onu bizə məlum olan Arrhenius tənliyi (VIII.33) ilə müqayisə edək:

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

Bu müqayisə k_0 -vurğunun fiziki mənasını aydınlaşdırmağa imkan verir. Bu vuruq vahid zamanda vahid həcmdə toqquşmaların sayı ilə mütənasibdir. Göründüyü kimi $n=1$ halında k qiymətcə Z -dən yalnız iki dəfə fərqlənir.

Müvafiq hesablamalar yolu ilə göstərmək olar ki, $A + B \rightarrow P$ tipli reaksiyalar üçün (VIII. 44) tənliyində vuruq iki yox, bir olur. Buna görə də bəzən Arrenius tənliyini:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.45})$$

formasında da yazırlar. (VIII.45) tənliyindən istifadə edərək bir sıra sadə reaksiyalar üçün (məsələn, HJ -nin parçalanması üçün) sürətin qiymətini hesablayırlar. Daha mürəkkəb reaksiyalar halında bu hesabatlar təcrübə ilə üst-üstə düşürlər. (Hesablama ilə alınan qiymət çox olur). Bu hallarda nəzəri təsəvvürlər əsasında göstərilir ki, yalnız elə toqquşmalar effektiv olur ki, bir-biri ilə toqquşan molekullar müəyyən qarşılıqlı orientasiyaya malik olurlar. Bu faktor sferik faktor adlanır və o, Arrenius tənliyinin p kəmiyyəti vasitəsilə nəzərə alınır.

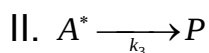
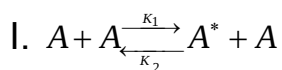
Onda:

$$k = p \cdot z \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.46})$$

VIII.13. Monomolekulyar reaksiyaların mexanizmi

Bildiyimiz kimi, monomolekulyar reaksiyaların elementar aktında yalnız bir molekul iştirak edir. Digər tərəfdən aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə görə belə reaksiyaların reallaşması üçün ən azı iki molekulun toqquşması zəruridir. Buradan belə çıxır ki, bu reaksiyaların kinetik tənliyi iki tərtibli olmalıdır. Lakin təcrübələr göstərir ki, monomolekulyar reaksiyalar nəinki, birtərtibli reaksiyaların kinetik tənliyinə tabe olur, hətta onlar üçün reaksiyanın gedişində tərtibin dəyişməsi müşahidə olunur. Bu və buna oxşar faktları izah etmək üçün Lindeman monomolekulyar reaksiyaların mexanizmini təklif etmişdir. Bu mexanizmə görə toqquşma nəticəsində əmələ gəlmiş aktiv molekullar yalnız reaksiya məhsullarına keçmir, onlar həm də aktivliklərini itirə bilirlər.

Tutaq ki, aşağıdakı sxem üzrə monomolekulyar reaksiya verilib:



A^* -aktivləşmiş molekul;

P -reaksiya məhsuludur.

Molekulların qatılıqlarını C_A və C_A^* ilə işarə edək. Hər üç çevrilmə üçün sürət tənliyini yazaq:

$$\omega_1 = k_1 \cdot C_A^2 \quad (\text{VIII.47})$$

$$\omega_2 = k_2 \cdot C_A^* \cdot C_A \quad (\text{VIII.48})$$

$$\omega_3 = k_3 \cdot C_A^* \quad (\text{VIII.49})$$

Tutaq ki, reaksiya gedişində elə stasionar rejim seçilib ki, bu rejimdə aktivləşmiş A^* molekulalarının qatılığı stabildir. A^* aktiv molekulalarının əmələgəlmə sürəti ω_1 , ω_2 (A^* molekulalarının dezaktivləşmə sürəti) və ω_3 (A^* molekulalarının reaksiya məhsuluna çevrilmə sürəti) sürətlərinin cəminə bərabər olacaqdır, yəni:

$$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$$

Buradan:

$$k_1 C_A^2 = k_2 C_A C_A^* + k_3 C_A^* = C_A^* (k_2 C_A + k_3)$$

Buradan:

$$C_A^* = \frac{k_1}{k_2 C_A + k_3} \cdot C_A^2$$

Bunu (VIII.49) tənliyində nəzərə alsaq, onda:

$$\omega_3 = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 C_A + k_3} \cdot C_A^2 \quad (\text{VIII.50})$$

(VIII.50) nisbətən mürəkkəb tənlikdir və bu tənlik monomolekulyar reaksiyanın məhsullarının əmələgəlmə sürətini izah edir.

Qazın qatılığının (təzyiqinin) aşağı qiymətlərində:

$$k_2 C_A \ll k_3$$

Onda, (VIII.50) tənliyində məxrəcdə k_3 -lə müqayisədə $k_2 C_A$ -nı nəzərə almasaq:

$$\omega_3 \approx k_1 \cdot C_A^2 \quad (\text{VIII.51})$$

(VIII.51) tənliyi göstərir ki, qazın aşağı təzyiqlərində proses ikitərtibli reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur (C_A^2).

Qazın yuxarı qatılıqlarında:

$$k_2 \cdot C_A \gg k_3$$

Əgər (VIII.50) tənliyində məxrəcdə $k_2 C_A$ ilə müqayisədə k_3 -ü nəzərə almasaq, onda:

$$\omega_3 = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot C_A \quad (\text{VIII.52})$$

(VIII.52) tənliyi göstərir ki, qazın yüksək təzyiqlərində proses birtərtibli reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur. Başqa sözlə, Lindemen mexanizminin köməyi ilə monomolekulyar reaksiyaların prosesin gedişində tərtibinin dəyişməsinə izah etmək olar.

VIII.14. Keçid hal (aktiv kompleks) nəzəriyyəsi

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinin çatışmazlıqlarını aradan qaldırmaq məqsədilə praktiki olaraq eyni vaxtda Eyriinq, Polyani və Evans kimyəvi kinetikanın yeni nəzəriyyəsini yaratmışlar. Nəzəriyyənin ilk əsas ideyaları 1915-ci ildə Marcelin tərəfindən formaləşdırılmışdır. Bu nəzəriyyə faktiki olaraq kimyəvi reaksiyaların statistik nəzəriyyəsinin ilkin variantıdır. Həmin nəzəriyyə göstərir ki, kimyəvi reaksiya başlanğıc və son halları arasında hər hansı bir “keçid hal”dan (Evans və Polyaninin termini) keçir və bu halda sistemdə davamsız “aktiv kompleks” (Eyriinqin termini) əmələ gəlir. Bu nəzəriyyəyə görə reaksiyanın aktivləşmə enerjisi məhz bu keçid halının reallaşması (aktiv kompleksin əmələ gəlməsi) üçün zəruridir. Bu haldan reaksiyanın sona çatması ehtimalı çox böyükdür. Bu səbəbdən aktivləşmə enerjisi ilkin kimyəvi əlaqələrin qırılma enerjisindən kiçik ola bilər.

Keçid hal (aktiv kompleks) nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. qarşılıqlı təsir zamanı reaksiyanın reagentlərinin hissəcikləri öz kinetik enerjisini itirir və həmin enerji potensial enerjiyə çevrilir. Buna görə də reaksiya aktının reallaşması üçün müəyyən potensial enerji həddi dəf edilməlidir.
2. hissəciklərin potensial enerjisi ilə həmin energetik sədd arasındakı fərq məhz aktivləşmə enerjisidir.
3. Keçid halı (aktiv kompleks) reaksiyanın reagentləri ilə tarazlıqda olur.
4. Əgər aktivləşmə enerjisi kimyəvi əlaqələrin qırılma enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdırsa onda belə reaksiyalarda yeni əlaqələrin əmələgəlmə və ilkin

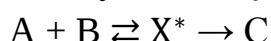
əlaqələrin dağılma prosesləri zaman etibarlı ilə ya tamamilə, ya da qismən üst-üstə düşə bilər.

Aktiv kompleksin mövcudolma vaxtı bir molekulun rəqətmə dövrü (10^{-13} s) ilə eynidir və buna görə də həmin kompleks eksperimental yolla aşkarlanı bilmir. Məhz bu səbəbdən aktiv kompleksi eksperimental yolla ayırır öyrənmək mümkün olmur. Buna görə də, keçid hal (aktiv kompleks) nəzəriyyəsinin həqiqiliyini yalnız kvant kimyəvi hesablamalar yolu ilə sübut etmək mümkün olmuşdur.

Keçid halı nəzəriyyəsinə əsasən



reaksiyasını nəzərdən keçirək. Bu reaksiya belə baş verir:

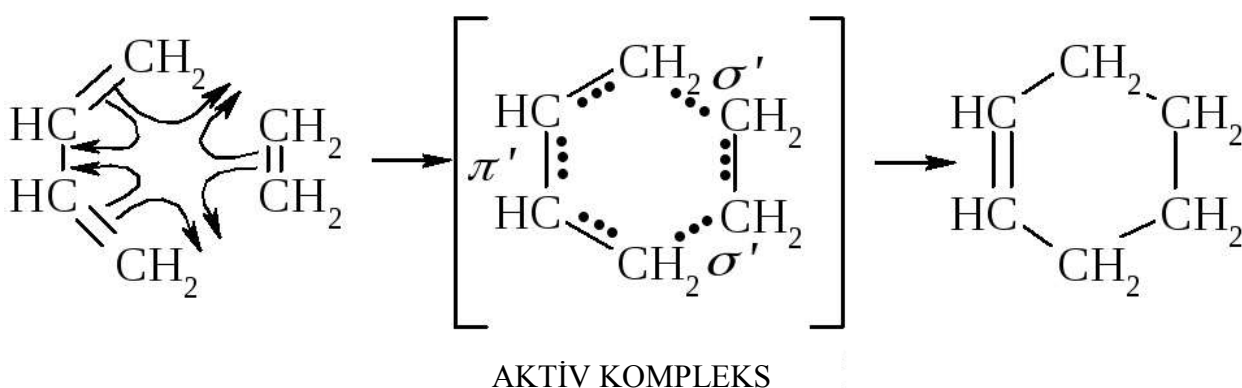


A və B – başlanğıc maddələr,

X^* – keçid kompleksi,

C – reaksiyanın məhsuludur.

Aktiv molekulların A və B toqquşmasından dərhal sonra kimyəvi əlaqələrin yenidən paylanması və keçid kompleksinin formalaşması başlayır. Keçid kompleksi dedikdə qarşılıqlı təsirdə olan molekulların elə vəziyyəti nəzərdə tutulur ki, burada köhnə əlaqələr hələ qırılmasa da, yeni əlaqələr isə hələ yaranmasa da, əlaqələrin yenidən paylanması artıq başlamış olur (şəkilVIII.7.).



ŞəkilVIII.7.Tsikloheksenin alınma reaksiyasında aktivləşdirilmiş kompleksin yaranma sxemi (Dils-Alder reaksiyası)

Sadə dillə desək, keçid kompleksi elə haldır ki, həmin halda A və B molekulları öz fərdiliyini itirir və A, B və C molekulları arasında aralıq bir növ birləşmə formalaşır. Keçid halında qarşılıqlı təsirdə olan atomlar arasındakı məsafələrin fasiləsiz dəyişməsi baş verir. Bu, keçid kompleksinin adi bir molekuldan əsas fərqi, çünki adi molekulda atomlar arasındakı orta məsafələr zamanla dəyişmir.

Məhz bu baxımdan keçid kompleksini, atomlar arasındakı məsafələrin dəyişməz qaldığı aralıq məhsullardan ayırmaq lazımdır. Keçid kompleksinin formalaşması enerji sərfi tələb edir. Reaksiyaya girən maddələrin keçid kompleksinin formalaşması halına çevrilməsi üçün zəruri olan bu enerji məhz aktivləşmə enerjisidir (bax: şəkil VIII.6. K nöqtəsi).

Əgər qəbul ediriksə ilkin molekullar hələ dağılmayıb və reaksiyana məhsuluna xas olan artıq artıq formalaşmağa başlayıb, onda təbii olaraq belə nəticə alınır ki, aktivləşmə enerjisi (E_a) başlanğıc maddələrdə əlaqələrin qırılma enerjisindən (E) kiçik olmalıdır:

$$E_a < E$$

Buna görə də, keçid kompleksinin formalaşması reaksiyaya girən molekulların tamamilə dağılmasından enerji baxımından daha sərfəlidir. Aktivləşdirilmiş kompleksin reaksiya məhsullarına çevrilməsi hər zaman ekzotermik bir prosesdir.

Aktiv kompleks və aktivləşmə enerjisi haqda təsəvvürlər energetik diaqramlar əsasında öz təsdiqini tapırlar. Bu tip diaqramlarda sistemin enerjisinin atomlar arasındakı məsafədən asılılıq qrafiki qurulur. Bu diaqramlarda reaksiyanın gedişatı zamanı daha ehtimallı halların məcmuusu öz əksini tapır. (reaksiyanın yolu). Reaksiyanın yolu zamanı əmələ gələn aktiv kompleks ən yüksək enerjiyə malik olur. Sistemin əsas haldan həyəcanlanmış hala keçməsi üçün lazım olan əlavə enerji aktivləşmə enerjisidir.

Keçid halı nəzəriyyəsinin əsas postulatı budur ki, başlanğıc maddələr hər zaman keçid kompleksləri ilə tarazlıqda olur:



Bu halda keçid kompleksinin formalaşmasının kimyəvi tarazlıq sabiti belə ifadə edilir:

$$K^* = [X^*] / [A] \cdot [B] \text{ (VIII.54.)}$$

Bu ifadədən keçid kompleksinin qatılığı:

$$[X^*] = K^* \cdot [A] \cdot [B] \text{ (VIII.55.)}$$

Son mərhələdə keçid kompleksi geri dönər şəkildə reaksiyanın məhsulu olan C-yə parçalanır. Bu prosesin miqdarı xarakteristikası keçid kompleksinin parçalanma tezliyi olan p ilə ifadə olunur. Statistik mexanikadan məlumdur ki, p yalnız temperaturdan asılıdır:

$$p = k \cdot T / h \text{ (VIII.56.)}$$

k – Boltsman sabiti,

h – Plank sabiti,

T – mütləq temperaturdur.

Buna görə də, verilən temperatur üçün p kəmiyyəti bütün keçid halıları üçün eynidir və hər istənilən kimyəvi reaksiyanın sürəti v yalnız keçid komplekslərinin qatılığından asılıdır:

$$v = (k \cdot T / h) \cdot [X^*] \quad (\text{VIII.57.})$$

Lakin keçid halılarının qatılığı reaktivlərin qatılıqlarından asılı olduğundan buna görə də yuxarıdakı tənlikdə $[X^*]$ -in qiymətini yerinə qoyduqda, reaksiyanın məhsullarının əmələgəlmə sürətinin ifadəsini əldə edirik:

$$v = (k \cdot T / h) \cdot K^* \cdot [A] \cdot [B] \quad (\text{VIII.58.})$$

Adi



reaksiyasına kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etsək:

$$v = k^* \cdot [A] \cdot [B] \quad (\text{VIII.59.})$$

(Burada k^* sürət sabitinin ifadəsi üçün istifadə olunur və o Bolsman sabitindən fərqlənir).

(VIII.57.) və (VIII.59.) tənliklərinin sağ tərəflərinin bərabərliyindən:

$$k^* = (k \cdot T / h) \cdot K^*$$

Bu tənlikdən görünür ki, verilən temperatur üçün reaksiyanın sürət sabiti keçid kompleksinin formalaşmasının tarazlıq sabitindən və keçid komplekslərinin parçalanma tezliyindən asılıdır.

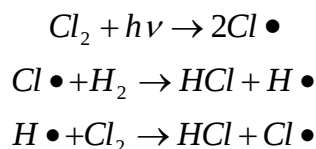
Bu tənlik aktivləşdirilmiş kompleksin nəzəriyyəsinin əsas tənliyi adlanır.

VIII.15. Zəncirvari reaksiyalar

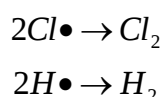
Bu reaksiyalar kimyəvi aktiv hissəciklərin (sərbəst atomlar və radikallar) iştirakı ilə gedir və təkrarlanan mərhələlərdən ibarətdir. Zəncirvari reaksiyalara bir çox texnoloji proseslərdə, o cümlədən, yanma, krekinq və s. rast gəlmək olar.

Qeyd edək ki, zəncirvari reaksiyaların sürəti bizə artıq məlum olan (bax: IX.1) faktorlardan başqa, həm də materiallarda ola biləcək qarışıqlardan və reaksiya qabının formasından və s. asılıdır. Bu şəxələnməmiş zəncirvari reaksiyalara daha çox xasdır. Sərbəst radikallar az ömürlüdür, lakin buna baxmayaraq, onların mövcudluğu müasir fiziki metodlarla təyin oluna bilər (məsələn, elektron paramaqnit rezonansı metodu ilə). Qeyri-aktiv molekulda qarşılıqlı təsirdə olan aktiv sərbəst hissəcik aralıq kompleks əmələ gətirir ki, bu da öz növbəsində digər hissəciklərə parçalanır. Bütün proses ya ilkin

maddənin miqdarı qurtarana qədər (zəncir əmələ gətirərək), ya da zəncir qırılana qədər təkrarlanır. Zəncirvari reaksiyaya misal HCl -un sintezidir. Əgər Cl_2 və H_2 -dən ibarət qarışığa işıq təsir etsə, onda zəncirvari reaksiya başlanır:



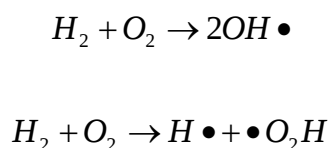
Aktiv hissəciklərin əmələ gəldiyi reaksiyalar zəncirin yaranması reaksiyaları adlanırlar. Sonradan təkrarlanan mərhələlər isə zəncirin həlqələri adlanır. Aktiv hissəciklərin yox olması zəncirin qırılması adlanır:



Verilən reaksiyada aktiv hissəciklərin əmələ gəlməsi elektromaqnit şüalanmasının təsiri ilə olur. Bu hissəciklər həm də termiki aktivləşmə və elektrik yükü təsiri ilə də əmələ gələ bilər. Sistemdə radikallara parçalanan molekulların olması da sərbəst radikalların əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. Məsələn:



Sərbəst radikallar molekulların toqquşması nəticəsində də yarana bilər:



Bundan başqa aktiv hissəciklər katalitik yolla və qazların sorbsiyası zamanı da yarana bilər. Məsələn, platin üzərində adsorbsiya olunmuş molekulyar hidrogen atomlara dissosiasiya olunur (bu proses hidrogen elektrodunda baş verir). Zəncirin qırılması nadir hallarda aktiv hissəciklərin ikiqat toqquşması zamanı baş verir. Məsələ burasındadır ki, ikinci toqquşmadan sonra əmələ gələn hissəcik özü aktivdir və tez parçalanır. Zəncirin qırılması üçün adətən, sistemə müvafiq aşqarlar əlavə olunur. Bu aşqarların zəncirvari reaksiyaların sürətinə təsiri üçqat toqquşma ehtimalının artması ilə izah edilir:



Əmələ gələn M^* aktiv molekulu, məsələn, reaksiya qabının divarına toxunduqda və s. öz aktivliyi itirir. Məsələn:



Aşqarların zəncirvari reaksiyanın sürətinin azalmasında digər rolu ondan ibarətdir ki, onlar radikallarla daha az aktivliyə malik olan aralıq maddələri əmələ gətirə bilirlər.

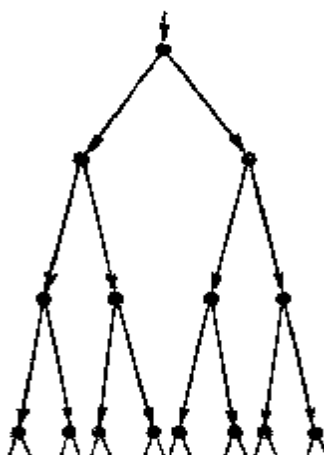
Zəncirvari reaksiya aktiv hissəciklərin reaksiya qabının divarlarına adsorbsiyası zamanı da qırılabilir. Təcrübə göstərir ki, əgər reaksiya qabının divarları parafin qatı ilə örtülürsə, bu HCl -un sintezi sürətini kəskin artırır. Bu parafinin adsorbsiya etmək qabiliyyətinin çox aşağı olması ilə əlaqədardır.

Zəncirvari reaksiyalar sadə və şaxələnmiş olurlar. Bu onların çox mürəkkəb mexanizmlə olmasına dəlalət edir. HBr sintezi sadə zəncirvari reaksiya olub, çox mürəkkəb tənliliklə ifadə olunur.

Təcrübə göstərir ki, bu reaksiya aşağıdakı mexanizmlə gedir:

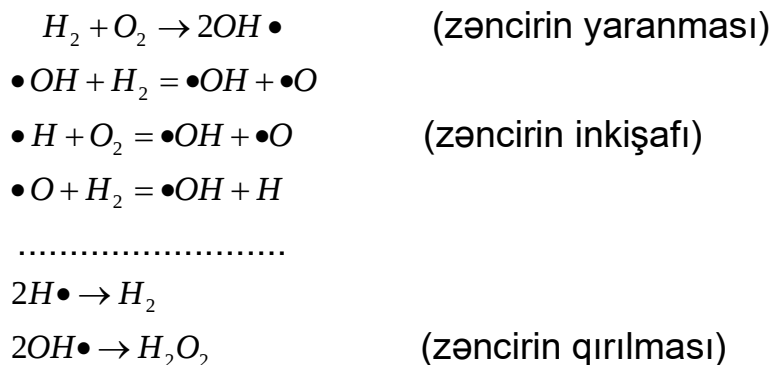
- 1) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br \bullet$
- 2) $Br \bullet + H_2 \longrightarrow HBr + H \bullet$
- 3) $H \bullet + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \bullet$
- 4) $HBr + H \bullet \longrightarrow H_2 + Br \bullet$
- 5) $2Br \bullet \longrightarrow Br_2$

Şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalar daha mürəkkəb mexanizmlə xarakterizə olunur. Bu reaksiyalarda elementar akt nəticəsində bir deyil, bir neçə aktiv hissəciyin əmələ gəlməsi baş verir. Şəkil IX.7- də bir aktiv hissəcikdən iki yeni hissəciyin əmələ gəlməsi ilə gedən zəncirvari reaksiyanın sxemi verilmişdir.



Şəkil IX.8 Şaxələnmiş zəncirvari reaksiyanın sxemi

Bu tip reaksiyalara misal hidrogenin yanma reaksiyasıdır.



Zəncirvari reaksiyaların təzyiqdən asılılığı da maraq doğurur. Aşağı təzyiqlərdə faktiki olaraq getməyən reaksiyaların sürəti təzyiqin artması ilə partlayış xarakterli sürətə qədər artır. Təzyiqin bu qiyməti partlayışın və ya öz-özünə alışmanın aşağı həddi adlanır. Daha yüksək təzyiqlərdə isə bu reaksiyalar yenidən dayanırlar və bu onunla izah olunur ki, təzyiqin artması ilə aktiv hissəciklərin yox olmasına səbəb olan üçqat toqquşmaların olması ehtimalı artır. Təzyiqin bu qiyməti partlayışın və ya öz-özünə alışmanın yuxarı həddi hesab olunur.

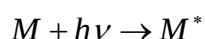
VIII.16. Fotokimyəvi reaksiyalar

Adından göründüyü kimi, bu reaksiyalar işıq-elektromaqnit şüasının təsiri altında gedir. Işıq udulmasının reallaşması üçün onun enerjisi reaksiyada iştirak edən maddələrin işıqudma sahəsində olmalıdır (elektron, rəqsetmə, fırlanma keçidləri və s.) Digər sözlə, düşən işıq yuxarıda göstərilən keçidləri yaratmağa qadir olan minimum enerjiyə malik olmalıdır. Əks halda, reaksiyanın getməsi əvəzinə sistemin özünün qızması baş verir.

Fotokimyəvi reaksiyaların mexanizmləri çox müxtəlifdir. Buna baxmayaraq bütün fotokimyəvi reaksiyalar üçün aşağıdakılar ümumidir: işıq təsiri ilə gedən *ilkin proseslər* və özünün reallaşması üçün işıq təsiri tələb etməyən *ikili* və ya *qaranlıq proseslər*.

İlkin proseslərə aşağıdakılar aiddir:

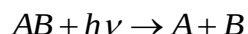
1. Atom və ya molekulların həyəcanlanıb, sonrakı çevrilmələrə qabil olan daha davamsız hissəciklər əmələ gətirməsi:



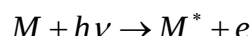
h – işıq kvantı,

M^* - həyəcanlanmış molekuldur.

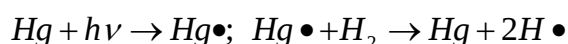
2. Molekulların atom və ya radikallara dissosiasiyası (fotoliz):



3. Molekul və ya atomların elektron ayıraraq ionlaşması (fotoeffekt):



İlkin proseslərdə əmələ gələn aktiv hissəciklər ya adi molekullarla kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olurlar, ya da öz izafi enerjilərini şüalanmaya, yaxud istiliyə çevirməklə aktivliklərini itirirlər. Digər bir halda aktiv hissəcik öz enerjisini başqa bir molekulə ötürür, o isə öz növbəsində reaksiyaya daxil olur. Sensibilləşmə adlanan belə proseslərə misal kimi cıvə buxarının iştirakı ilə molekulyar hidrogenin dissosiasiyasını göstərmək olar.



Qrotqus və Dreperin müəyyən etdiyi qanuna görə yalnız reaksiya qarışığının udduğu şüalanma kimyəvi cəhətcə aktivdir (fotokimyanın I qanunu).

İşıq enerjisinin miqdarı xüsusiyyəti onun intensivliyidir. İntensivlik- vahid zamanda vahid səthə düşən enerjinin miqdarıdır.

$$J = C \cdot n_{\nu} \cdot h \cdot \nu \quad (\text{VIII.60})$$

J -intensivlik;

C -ışıq sürəti;

$n_{\nu} - \nu$ tezlikli fotonların miqdarıdır.

Bildiyimiz kimi, intensivliyin işıqudma nəticəsində azalması maddə qatının qalınlığından asılıdır və bu asılılıq ekstremal xarakter daşıyır:

$$J_{\nu} = J_0 \cdot e^{-\varepsilon C_m l} \quad (\text{VIII.61.})$$

J_0 - işığın başlanğıc intensivliyi;

J_{ν} - maddə qatından keçən işığın intensivliyi;

ε - işıqudma əmsalı;

C_m - maddənin molyar qatılığı;

l - maddə qatının qalınlığı.

Fotokimyada daha böyük praktiki əhəmiyyət daşıyan Eynşteynin ekvivalentlik qanunudur. Bu qanuna görə udulan hər bir işıq kvantı yalnız bir molekulun çevrilməsinə səbəbə olur (fotokimyanın II qanunu). Bu qanuna yalnız ilkin reaksiyalar aiddir. Praktika göstərir ki, fotokimyəvi reaksiyalarda iştirak edən molekulların sayı udulan fotonların sayından kəskin fərqlənir. Bu fərq miqdarı baxımından kvant çıxımı γ ilə xarakterizə edilir.

$$\gamma = \frac{n_r}{n_f} \quad (\text{VIII.62})$$

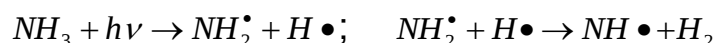
n_r - reaksiyaya daxil olmuş molekulların sayı

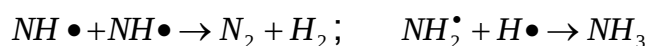
n_f - udulan fotonların sayı

İdeal hallarda bütün reaksiyalar üçün kvant çıxımı vahidə bərabər olmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, bu qiymət çox böyük intervalda $10^{-3} - 10^6$ intervalında dəyişir. Bu vəziyyət ikili proseslərin olmasına və onların ümumi prosesin getməsində mühüm rol oynamalarına dəlalət edir. Qeyd olunanlar göstərir ki, kvant çıxımı fotokimyəvi reaksiyaların təsnifatında əsas kimi istifadə edilə bilər. Kvant çıxımına görə bütün fotokimyəvi reaksiyalar 4 qrupa bölünürlər:

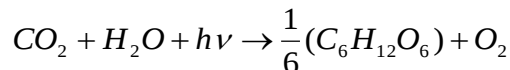
$$\gamma < 1; \quad \gamma = 1; \quad \gamma > 1 \quad \gamma \gg 1$$

1. $\gamma < 1$. Bu reaksiyalar adətən kiçik təzyiqə malik olan qazların iştirakı ilə gedir. Məsələ burasındadır ki, təzyiq kiçik olduqda həyəcanlanmış hissəciklərin aktivsizləşməsi üçün əlverişli şərait yaranır və nəticədə kvant çıxımı azalır. $\gamma < 1$ çıxımı məhlullarda gedən reaksiyalarda da reallaşa bilər. Bu halda həlledici molekulları həyəcanlı hissəciklərin aktivliklərini itirməsini asanlaşdırır. Deməli $\gamma < 1$ olan reaksiyalarda bir növ enerjinin itməsi baş verir. Bundan başqa bu enerji itkisi fotokimyəvi reaksiyanın döner olması ilə də əlaqədar ola bilər. Məsələn, yuxarıda göstərilən səbəbdən ammoniyakın fotolizinin kvant çıxımı 0,25-ə bərabərdir. Bu prosesin mexanizmi aşağıdakı kimidir.



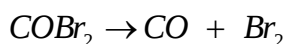
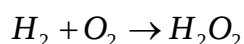


Bitgilərdə karbohidratların sintesi reaksiyası üçün kvant çıxımının qiyməti: $\gamma \approx 0,1$ olur.

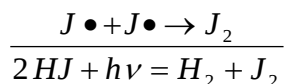
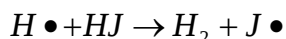
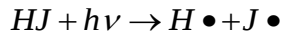


Bu reaksiya xlorofillə sensibilləşir.

$2 \cdot \gamma = 1$ Bu hal ikili fotokimyəvi prosesləri olmayan sadə mexanizmlili reaksiyalara aiddir və onların sayı çox azdır. Bu tip reaksiyalara aşağıdakılar misal ola bilər:

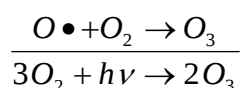
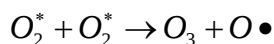
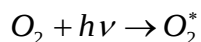


3. $\gamma > 1$. Bu tip reaksiyalardan $\gamma = 2$ çıxımı az hallarda rast gəlinir. Bu reaksiyalara *HJ*-in fotolizi misal ola bilər:



Göründüyü kimi bir işıq kvantı $h\nu$ 2 molekul *HJ* - in çevrilməsinə səbəb olur və buna görə: $\gamma = 2$ olur.

Bu tip reaksiyalara qırmızı işığın təsiri ilə $48 \cdot 10^5$ *Pa* (47,5 atm) təzyiqdə reallaşan və kvant çıxımı 3 olan oksigendən ozonun alınma reaksiyası da misal ola bilər:



4. $\gamma \gg 1$. Bu hal fotokimyəvi zəncirvari reaksiyalar üçün xarakterikdir. Məsələn *HCl*-in fotokimyəvi sintezi üçün: $\gamma \approx 10^5$

Termodinamik baxımdan fotokimyəvi reaksiyalar iki qrupa bölünürlər.

1. Verilən şəraitdə işığın təsiri olmadan da gedə bilən reaksiyalar ($\Delta G < 0$). Bu halda işıq energetik səddi dəf etmək üçün zəruri olan enerji ilə reaksiya qarışığını təmin edir. Belə reaksiyalara fotokatalitik reaksiyalar deyilir. Bu halda udulan kvantların sayı ilə reaksiyaya girən molekulların sayı arasındakı birbaşa asılılıq yoxdur. Belə reaksiyalara misal olaraq *HBr*-in fotokatalitik sintezini göstərmək olar.

2. Verilən şəraitdə işığın təsiri olmadan gedə bilməyən reaksiyalar ($\Delta G > 0$). Bu halda yalnız işığın təsirindən sonra $dG < 0$ şərti reallaşır və reaksiya üçün getmək imkanı yaranır. Bu halda reaksiyaya girən molekulların sayı udulan işıq kvantları ilə mütənasib olur. Belə reaksiyalara bir çox fotokimyəvi parçalanma reaksiyaları aiddir.

Fotokimyəvi reaksiyaların sürətinin temperatur asılılığı zəifdir:

$$k_{t+10} / k_t \approx 1,2 - 1,5$$

Bu onunla əlaqədardır ki, artıq ilkin reaksiyalar mərhələsində hissəciklər tərəfindən reaksiyanın reallaşması üçün kifayət qədər enerji miqdarı udulur.

IX. KATALİZ

IX.1. Ümumi anlayışlar

Kataliz dedikdə reaksiyanın sonunda dəyişməz qalan maddələrin iştirakı ilə reaksiyanın sürətinin dəyişməsi nəzərdə tutulur. Həmin maddələr katalizator adlanır. Əgər katalizatorun iştirakı ilə reaksiyanın sürəti artırsa, bu müsbət kataliz, azalırsa, bu mənfi kataliz adlanır. Reaksiya qarışığının miqdarı ilə müqayisədə katalizatorun miqdarı cüzi olur. Katalizator ilkin maddələrin biri ilə aralıq aktiv kompleks əmələ gətirir. Sonra həmin kompleks digər ilkin maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olub son məhsulları əmələ gətirir və özü regenerasiya (bərpa) olunur. Bu qeyd olunan səbəbdən reaksiyanın sonunda katalizator morfoloji (xarici görünüş) cəhətdən dəyişikliyə məruz qalır. Məsələn, iri kristallik katalizator reaksiyanın sonunda bir növ ovxalanır, daha dəqiq desək, kiçik kristallara parçalanır. Bioloji obyektlərdə gedən proseslər əksər hallarda biokatalizatorların – fermentlərin (enzimlərin) iştirakı ilə aralıq kompleks yaradır. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, katalitik reaksiya zamanı katalizatorsuz gedən reaksiya ilə müqayisədə prosesin aralıq mərhələlərinin sayı və xarakteri dəyişir. Dönər reaksiyalar halında katalizator tarazlığı sürüsdürə bilməz. Məsələn, katalizatorun iştirak edib etməməsindən asılı olmayaraq 350°C temperaturda hidrogen yodid (HJ) yalnız 19% - i parçalanır. Əgər katalizator tarazlığı sürüsdürsəydi, onda sistemdə temperatur fərqi olmadıqda belə katalitik reaksiya hesabına iş almaq olardı. Bu isə termodinamiki cəhətdən mümkün deyil. Hər hansı bir katalizator yalnız müəyyən qrup reaksiyaların sürətini dəyişə bilər. Digər sözlə katalizator spesifik təsirə malikdir. Misal kimi qeyd etmək olar ki, Al_2O_3 maddəsinin katalizatorluğu ilə etil spirti suya və etilenə, su iştirak etdikdə isə asetaldehidə və hidrogenə parçalanır. Bir sıra hallarda ilkin maddələrin və ya reaksiya məhsullarının hər hansı biri prosesdə katalizator rolunu oynaya bilər. Belə reaksiyalara avtokatalitik reaksiyalar deyilir. Bir çox hallarda mexanizmini nəzərə almadan ilkin və son maddələrin aqrekat halına görə katalitik prosesləri homogen katalitik proseslərə və heterogen katalitik proseslərə ayırırlar. Homogen katalitik proseslərdə istər reaksiyanın iştirakçıları, istərsə də katalizatorun özü eyni bir aqrekat halında olurlar (adətən maye halında). Misal kimi turşuların iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin oksidləşməsi reaksiyasını göstərmək olar. Əgər reaksiyanın iştirakçıları qaz və ya maye halında, katalizator isə bərk haldadırsa, onda belə proseslər heterogen katalitik

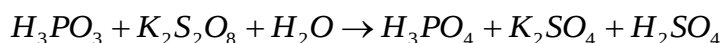
proseslər adlanır. Misal kimi dəmir katalizatorunun iştirakı ilə ammoniyakın sintezi reaksiyasını göstərmək olar.

IX.2. Homogen katalitik reaksiyalar

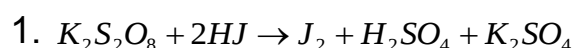
IX.2.1 Homogen katalizdə aralıq mərhələlər

Bu reaksiyalara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar: mürəkkəb efirlərin eterifikasiyası və sabunlaşması, məhlulda ionların təsiri ilə hidrogen peroksidin parçalanması, məhlulda turşunun təsiri ilə olefinlərin polimerləşməsi, bioloji obyektlərdə fermentlərin iştirakı ilə zülalların sintezi və maddələr mübadiləsi və s.

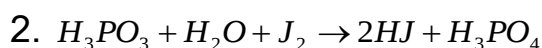
Artıq bizə məlumdur ki, kimyəvi reaksiyalar aralıq aktiv halın reallaşması ilə gedir. Homogen katalitik reaksiyalarda ilkin maddələrdən hər hansı biri katalizator ilə aralıq maddə əmələ gətirir. Sonra həmin aralıq maddə digər ilkin maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aralıq aktiv kompleks yaradır. Bu kompleks öz növbəsində katalizatora və son məhsula parçalanır. Sistemdə aralıq maddənin mövcudluğunun təyin edilməsi çox çətindir. Lakin bir sıra hallarda müəyyən xarici əlamətlərə görə onların yaranması haqqında fikir söyləmək olar. Buna misal olaraq fosfit turşusunun kaliumpersulfat ilə hidrogen yodid iştirakında oksidləşməsini göstərmək olar.



Bu homogen katalitik reaksiya aşağıdakı 2 mərhələdən ibarətdir.



Bu mərhələdə sistemdə molekulyar yod əmələ gəldiyindən reaksiya qarışıqı qonur rəngə boyanır.



Bu son mərhələdə yod çevrilməyə məruz qaldığından reaksiya qarışıqı yenidən rəngsizləşir.

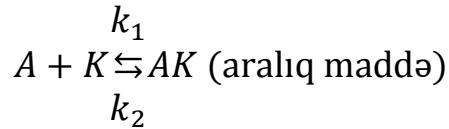
Əksər hallarda katalizator tətbiqi nəticəsində reaksiyanın sürətlənməsi katalizator iştirakı ilə yaranan aktiv kompleksin əmələgəlmə prosesinin aktivləşmə enerjisinin katalizator iştirakı olmadan yaranan aktiv kompleksin əmələgəlmə prosesinin aktivləşmə enerjisi ilə müqayisədə daha aşağı qiymətə malik olması ilə əlaqədar olur. Bu dediklərimizi aşağıdakı reaksiyanın misalında nəzərdən keçirək. Tutaq ki, aşağıdakı reaksiya katalizatorun iştirakı olmadan verilən sxem üzrə reallaşır.



AB^* - aktiv kompleksdir

Bu reaksiya katalizator iştirakı ilə getdikdə aşağıdakı mərhələlər reallaşır.

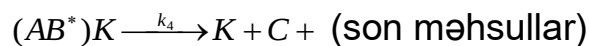
1. Katalizator ilkin maddələrdən biri ilə, məsələn A maddəsi ilə, qarşılıqlı təsirdə olaraq aralıq maddə əmələ gətirir və bu proses döner xarakter daşıyır.



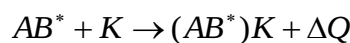
2. AK aralıq maddəsi B maddəsi ilə reaksiyaya girərək aktiv kompleks yaradır.



3. Aktiv kompleks reaksiya məhsullarına parçalanır və katalizator regenerasiya olunur.



Tutaq ki, katalizator iştirakı olmadan yaranan aktiv kompleksin (AB^*) , katalizator iştirakı ilə yaranan aktiv kompleksə $[(AB^*)K]$ çevrilmə prosesi ekzotermik xarakter daşıyır.



$$\Delta Q < 0$$

Bu dediklərimizdən belə çıxır ki, katalizatorun iştirakı ilə reaksiyanın reallaşmasına uyğun gələn aktivləşmə enerjisi, katalizatorsuz reallaşma halındakı aktivləşmə enerjisindən hər hansı ΔE qədər az olur. Həmin bu enerji göstərdiyimiz ΔQ istiliyi ilə əlaqədardır (şəkil IX.1).

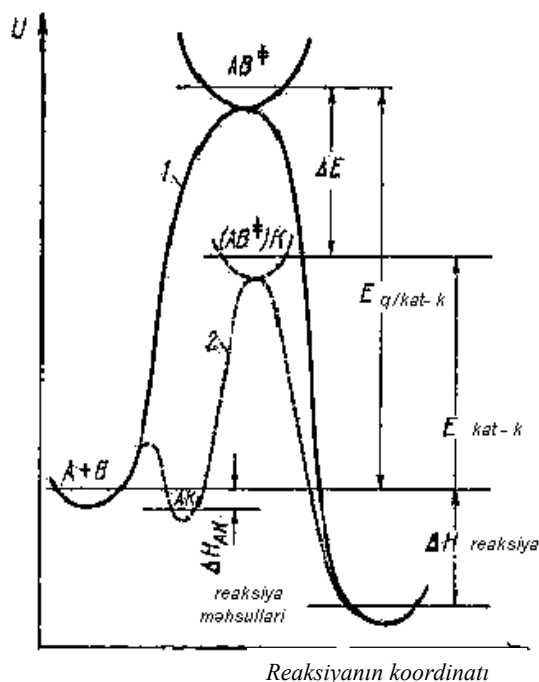
Katalizatorun iştirakı ilə reaksiyanın sürətlənməsi energetik cəhətcə aşağıdakı kimi qiymətləndirilə bilər. Bizə artıq məlum olan tənliklər əsasında yazmaq olar ki,

$$\frac{e^{-E_{kat-k} / RT}}{e^{-E_{q/kat-k} / RT}} = e^{-\Delta E / RT} \quad (IX.1)$$

$$\Delta E = E_{q/kat-k} - E_{kat-k}$$

Adətən katalizator tətbiq edildikdə aktivləşmə enerjisinin aşağı düşməsi təxminən $\sim 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\sim 10000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) tərtibində olur.

Şəkil IX.1. Qeyri - katalitik (1) və homogen katalitik (2) proseslərdə potensial əyrilər



Tutaq ki, reaksiya 300 K temperaturunda gedir. Bu qiymətləri (X.1) ifadəsində nəzərə alsaq:

$$e^{\frac{10000}{2 \cdot 300}} \approx 2,5 \cdot 10^8$$

Yəni, katalizatorun iştirakı ilə reaksiya $2,5 \cdot 10^8$ dəfə sürətlənir. Bu deyilənlər elə hala aiddir ki, (AB^*) aktiv kompleksinin konfigurasiyası katalizatorsuz və katalizatorlu hallar üçün eyni olsun.

Beləliklə nəzərdən keçirdiklərimiz göstərir ki, katalizator tətbiqində reaksiya o vaxt sürətlənir ki, katalizatorsuz yaranan aktiv kompleksin katalizatorun iştirakı ilə yaranan aktiv kompleksə keçmə prosesi ekzotermik olsun. Əks halda mənfi kataliz prosesi reallaşır. Yəni, katalizator iştirakı ilə reaksiyanın sürəti azalır.

IX.2.2. Homogen katalitik reaksiyaların kinetikasi (ümumi hal üçün)

Kinetikanı əvvəlki paragrafda baxdığımız reaksiyanın misalında nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, aktiv kompleks nəzəriyyəsinə görə reaksiyanın sürəti aralıq mərhələdə yaranmış $(AB^*)K$ kompleksinin reaksiya məhsullarına parçalanma sürəti ilə təyin olunur.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4[(AB^*)K] \quad (IX.2)$$

Aktiv kompleksin qatılığı bizə məlum olan stasionarlıq prinsipi əsasında təyin edilə bilər.

$$\frac{d(AB^*)K}{dt} = k_3[AK][B] - k_4[(AB^*)K] = 0 \quad (IX.3)$$

Buradan:

$$[(AB^*)K] = \frac{k_3}{k_4}[AK][B] \quad (IX.4)$$

Aralıq maddələrin qatılığı ilkin maddələrin qatılıqları vasitəsilə ifadə oluna bilər, $[AK]$ aralıq maddəsinin əmələgəlmə prosesi döner xarakter daşdığı üçün onun qatılığının təyini stasionarlıq prinsipi əsasında aparılır.

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0 \quad (IX.5)$$

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]} \quad (IX.6)$$

(X.6) tənliyindən $[AK]$ -nin qiymətini (X.4) tənliyində yerinə yazsaq və nəticədə $(AB^*)K$ -nin alınmış qiymətini (X.2) tənliyində yerinə yazsaq

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} \cdot [K] \quad (IX.7)$$

(X.7) tənliyi göstərir ki, reaksiyanın sürəti katalizatorun miqdarı ilə düz mütənasibdir. Bu reaksiyalarda 2 sərhəd halını nəzərdən keçirək.

1. Aralıq maddə AK -nin ilkin maddəyə və katalizatora parçalanma sürəti (k_2) onun aktiv kompleksə keçmə sürətindən (k_3) əhəmiyyətli dərəcədə böyükdür. Yəni: $k_2 \gg k_3$. Onda (X.7) tənliyinin sağ tərəfində məxrəcdə $k_3[B]$ kəmiyyətinin k_2 ilə müqayisədə nəzərə almasaq:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B][K] \quad (IX.8)$$

Bu tip aralıq maddələrə Arrhenius tipli aralıq maddə deyilir.

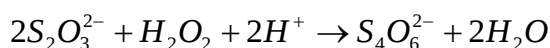
2. Tutaq ki, aralıq maddə AK - nın ilkin maddəyə və katalizatora parçalanma sürəti (k_2) onun aktiv kompleksə çevrilmə sürətindən (k_3) əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdir. Onda (X.7) tənliyində k_2 -ni $k_3[B]$ ilə müqayisədə nəzərə almasaq:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][K] \quad (\text{IX.9})$$

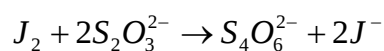
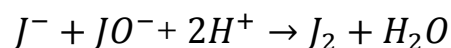
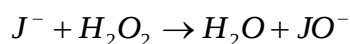
Bu tip aralıq maddələrə Vant - Hoff tipli aralıq maddələr deyilir.

Dediklərimizə misal olaraq aşağıdakı 2 halı misal göstərmək olar.

1. Tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) ionunun turş mühitdə J^- ionunun iştirakı (katalizatorluğu) ilə H_2O_2 ilə oksidləşməsi:

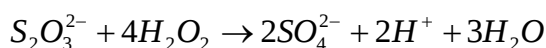


Bu reaksiya 3 mərhələdə reallaşır və onun gedişi zamanı JO^- və J_2 aralıq maddələri alınır.

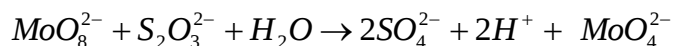
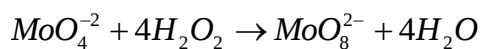


Bu halda JO^- ionu Vant – Hoff aralıq maddəsidir.

1. Tiosulfat ionunun MoO_4^{2-} ionunun iştirakı (katalizatorluğu) ilə H_2O_2 ilə oksidləşməsi:



Reaksiya aşağıdakı mərhələlərlə gedir.



Bu halda MoO_8^{2-} Arrhenius aralıq maddəsidir.

IX.3. Turşu və əsaslarla kataliz

Bir çox reaksiyalar, məsələn, turşuların və spirtlərin eterləşməsi, mürəkkəb efirlərin hidrolizi, şəkərlərin inversiyası və s. hidrogen və ya hidroksil ionlarının

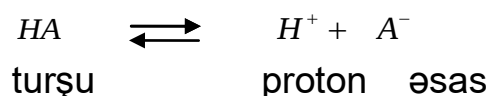
iştirakı ilə gedirlər. 1884- cü ildə Osvald təcrübi yolla müəyyən etmişdir ki, turşuların katalitik gücü onların elektrik keçiriciliyi ilə düz mütənasibdir. Sonradan Arrhenius təcrübi yolla daha iki qanunauyğunluq (duz effektləri) müəyyən etmişdir.

1. Katalitik təsirə malik olan turşu məhluluna onun anionu ilə eyni olmayan duz məhlulu əlavə edilərsə, onda turşunun katalitik effekti artır (ilkin duz effekti). Məsələn şəkər qamışının sirkə tuşusunun katalizatorluğu ilə inversiyası zamanı sistemə 10 mol % NaCl əlavə etdikdə sürət 30% artır.

2. Reaksiya mühitinə katalitik təsirə malik olan turşunun duzu əlavə edildikdə katalitik effekt nəinki azalmır, hətta bir sıra hallarda artır (ikili duz effekti). Misal kimi trixlorosirkə turşusunun eterləşməsini göstərmək olar.

Turşu və əsasların iştirakı ilə baş verən homogen katalitik reaksiyaların mexanizmini və kinetikasını öyrənməkdən əvvəl turşu və əsas anlayışlarını nəzərdən keçirək.

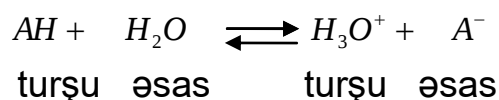
Brensted və Lauri nəzəriyyəsinə görə protonun donoru olan maddələrə turşu, protonun akseptoru olan maddələrə isə əsas deyilir. Turşu və əsasları ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə əlaqələndirilir.



Belə turşu və əsaslar qoşulmuş turşu və əsaslar adlanırlar.

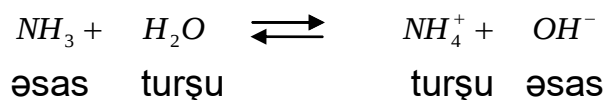
Proton məhlullarda adətən, həlledici molekulu ilə birləşir. Əgər həlledici molekulları protonu birləşdirmək və ayırmaq qabiliyyətinə malik deyilsə onda həll olan maddə turşu və əsası xassə göstərməyəcəkdir. Bu cür həlledici aproton həlledici adlanır. Əgər həlledici protonun akseptoru olarsa, onda həllolan maddə turşu xassəsi göstərəcək. Bu cür həlledicilər protofil həlledicilər adlanır.

Turşunun suda məhlulu 2 cüt qoşulmuş turşu və əsasdan ibarətdir.



Burada birinci cüt turşu - əsas AH və A^- , ikinci cüt turşu - əsas isə H_3O^+ və H_2O – maddələridir.

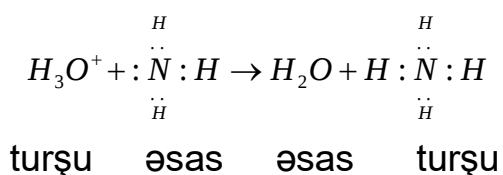
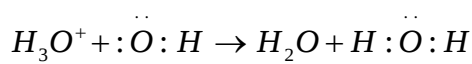
Əsasların sulu məhlulları da iki cüt qoşulmuş turşu və əsasdan ibarətdirlər.



Burada birinci cüt turşu - əsas NH_4^+ və NH_3 , ikinci cüt turşu- əsas isə H_2O və OH^- maddələridir.

Yuxarıdakı misallardan göründüyü kimi, şəraitdən asılı su olaraq özünü həm turşu, həm də əsas kimi apara bilər. Bu cür protonu həm vermək və həm də almaq qabiliyyətinə malik olan maddələr amfiptotonlar adlanır. Deməli turşu və əsaslar tək molekullar deyil, həm də ionlar ola bilər. Beləliklə, Brensted və Lauri nəzəriyyəsinə görə turşunun əsas əlaməti onun molekulunda protonun olmasıdır. Bu nəzəriyyə tərkibində hidrogen olmayan maddələrin (məsələn, $SnCl_4$, BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ kimi turşuluq xassəsinə malik olan maddələrin) turşu olmasını inkar edir.

Luisə görə turşular digər maddənin molekulundakı sərbəst elektron cütünün hesabına davamlı elektron təbəqəsi əmələ gətirən maddələrə deyilir. Əsaslar isə o maddələrə deyilir ki, onların sərbəst elektron cütü olur və bu elektron cütü digər atomun davamlı elektron təbəqəsinin əmələ gəlməsində iştirak edir. Luisə görə turşu və əsasların tərkibində proton olmaya da bilər. Bu nəzəriyyəyə görə hər hansı bir tarazlıq bir molekulun sərbəst elektron cütünün digər molekul tərəfindən istifadəsi ilə əlaqədardırsa, onda belə tarazlığa turşu - əsas tarazlığı kimi baxılmalıdır:



Turşuların iştirakı ilə sürətlənən katalitik reaksiyaları üç tipə ayırırlar:

1. Spesifik turşu katalizi. Bu halda reaksiya H_3O^+ ionu ilə sürətlənir.
2. Ümumi turşu katalizi. Bu halda reaksiya H_3O^+ ionu istisna olmaqla protonun istənilən donorunun, digər sözlə, ümumiləşdirilmiş Brensted turşularının iştirakı ilə sürətlənir.
3. Elektrofil kataliz. Bu halda reaksiyanın katalizatorları Lüs turşuları olur. Əsasların iştirakı ilə sürətlənən reaksiyalar da üç tipə ayrılırlar.
 1. Spesifik əsasi kataliz: reaksiya yalnız OH^- ionunun iştirakı ilə sürətlənir.

2. Ümumi əsasi kataliz: reaksiya OH^- ionu istisna olmaqla, protonun istənilən akseptorunun, digər sözlə, ümumiləşdirilmiş Brensted əsaslarının iştirakı ilə sürətlənir.

3. Nukleofil kataliz: reaksiya Lüs əsaslarının iştirakı ilə sürətlənir.

Əgər katalitik reaksiyada həm Brensted turşusu, həm də Brensted əsası iştirak edirsə onda belə proseslər ümumi turşu-əsasi katalizi adlanırlar. Əgər katalitik reaksiyada Lüs turşusu və əsası iştirak edirsə onda belə proseslər elektrofil-nukleofil proseslər adlanırlar. Xüsusi hallarda trimolekulyar toqquşma nəticəsində ümumi turşu-əsasi və elektrofil-nukleofil katalizi eyni zamanda (sinxron) reallaşa bilər. Belə mexanizm puş-pul mexanizmi adlanır.

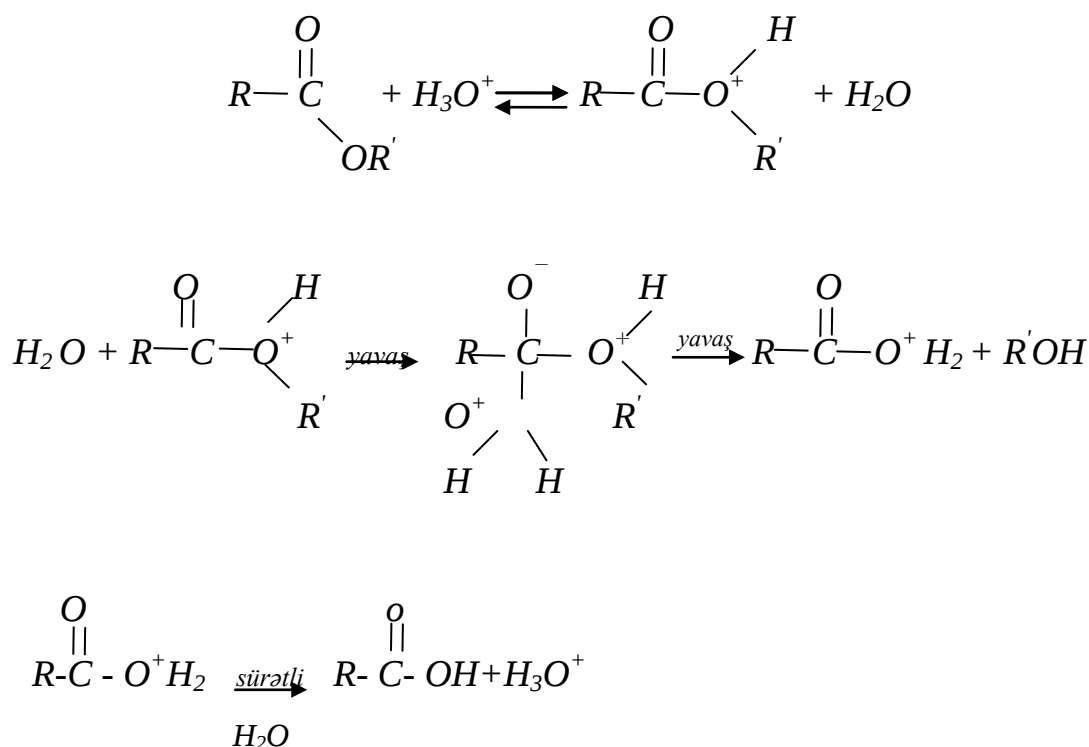
IX.4. Spesifik turşu və əsasi kataliz

Spesifik turşu katalizinə misal olaraq mürəkkəb efirlərin hidrolizi reaksiyalarını göstərmək olar. Qüvvətli turşu məhlulunda bu reaksiya yalnız hidroksonium ionlarının hesabına sürətlənir. Bu reaksiyanın sürət tənliyi aşağıdakı kimidir.

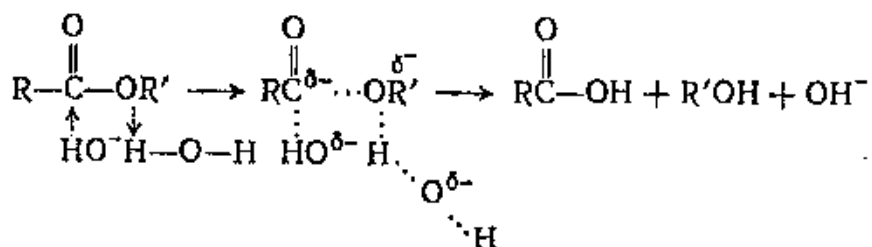
$$\omega = k_{H^+} [H_3O^+][S] \quad (IX.10)$$

[S] substratın – mürəkkəb efirin qatılığıdır.

Bu reaksiyada proton sürətlə hidroksonium ionundan spirtin oksigen atomuna keçir. Sonra isə su molekulunun karbonil qrupunun karbon atomuna nukleofil həmləsi nəticəsində ion tipli aralıq birləşmə əmələ gəlir ki, o da sonradan parçalanaraq spirtə və müsbət yüklü turşu ionuna (hidroksonium tipli) çevrilir:



Su məhlulunda mürəkkəb efirin hidrolizi reaksiyasında spesifik əsasi kataliz zamanı karbonil qrupunun karbon atomuna hidroksil ionunun, su molekulunun isə spirt qrupunun oksigen atomuna həmləsi baş verir.



Qeyd edək ki, mürəkkəb efirin hidrolizinin başqa mexanizmləri də mövcuddur. Spesifik əsasi hidrolizdə reaksiyanın sürəti hidroksil ionunun qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$\omega = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{S}] \quad (\text{IX.11})$$

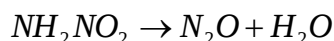
Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz sxemlər göstərir ki, spesifik turşu katalizi zamanı prosesin aralıq mərhələlərində protonun birləşməsi və qopması, spesifik əsasi kataliz halında isə hidroksil qrupunun birləşməsi və onun su molekulundan substrata protonun verilməsi nəticəsində əmələ gəlməsi baş verir. Beləliklə, aydın olur ki, hər iki reaksiya əslində turşu- əsasi tipli reaksiyadır.

IX.5. Ümumi turşu və ümumi əsasi kataliz

Spesifik turşu katalizində olduğu kimi ümumi turşu katalizi protonun substratın molekulunun reaksiyada iştirak edən hissəsinə daxil olması və su molekulunun elektron həmləsindən ibarətdir. Fərq ondadır ki, burada protonun donoru hidroksonium (H_3O^+) ionu deyil, istənilən HA turşusu ola bilər. Ümumi turşu katalizində çox vaxt yavaş mərhələ adətən SH^+ ionunun parçalanma mərhələsi deyil, onun əmələgəlmə mərhələsi olur. Ümumi turşu katalizi mexanizmi ilə gedən reaksiyalara misal olaraq aldehidlərin hidratlaşma və dehidratlaşmasını, bir sıra efirlərin hidrolizi reaksiyalarını göstərmək olar.

Ümumi əsasi kataliz də sxematik olaraq spesifik əsasi kataliz kimi gedir. Fərq əsasən limitləşdirici mərhələdədir. Belə ki, spesifik əsasi kataliz yalnız, aralıq kompleksin əmələgəlməsinin sürətli (sürətli mərhələ) və parçalanmasının isə

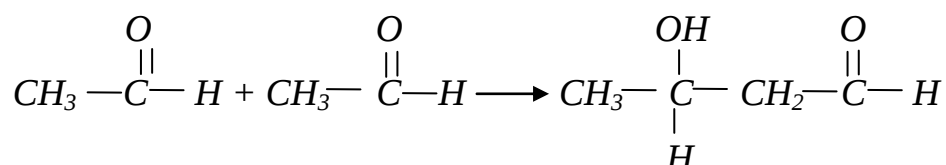
yavaş (yavaş mərhələ) olması ilə xarakterizə olunduğu halda, ümumi əsasi kataliz aralığı S^+ aktiv ionunun əmələgəlmə prosesinin yavaş getməsi ilə xarakterizə olunur. Ümumi əsasi katalizə misal olaraq karbonat turşusu iştirakında nitroaminin parçalanması reaksiyasını göstərmək olar.



Bu reaksiyanın sürəti pH-ın geniş intervalında hidrogen və hidroksil ionlarının qatılığından asılı deyil. Qeyd olunan reaksiyanın sürət sabiti sirkə turşusu iştirakında aşağıdakı kimidir.

$$k = k_0 + k_1[CH_3COO^-] \quad (IX.12)$$

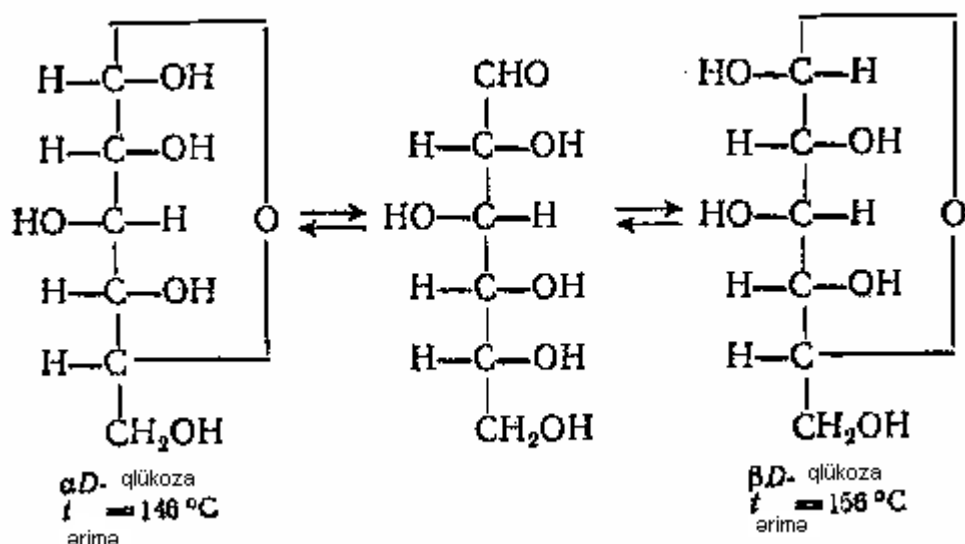
Elə reaksiyalar var ki, şəraitdən asılı olaraq həm spesifik əsasi kataliz, həm də ümumi əsasi kataliz mexanizmi ilə gedə bilər. Bunlara misal kimi aldol kondensləşməsini göstərmək olar.



bu reaksiya zamanı əsasi katalizatorların iştirakı ilə iki asetaldehid molekulu kondensləşərək spirt əmələ gətirir.

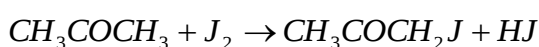
IX.6. Ümumi turşu - əsas katalizi

Bu reaksiyalara misal olaraq qlükozanın mutarotasiya reaksiyasını göstərmək olar. Mutarotasiya maddənin optiki xassəsinin – xüsusi fırlatmasının dəyişməsi hadisəsidir. Qlükoza halında mutarotasiya həmin maddənin sərt tsiklik quruluşa malik iki izomer formasının mövcudluğu ilə bağlıdır.



Mutarotasiya hadisəsi istər suda, istərsə də bir sıra üzvi həlledicilərdə reallaşa bilər. Mutarotasiya izomerlərin qarışığına turşu və əsasın əlavə edilməsi ilə sürətlənə bilər. Su olmadıqda bir sıra həlledicilərdə mutarotasiya tam dayana bilər. Qlükozanın katalitik mutarotasiyası üçün zəruri olan şərt sistemdə eyni zamanda protonların donoru olan turşunun (məsələn, m-krezol) və protonların akseptoru olan əsasın (məsələn, pridin) mövcud olmasıdır. Su protonun həm donoru, həm də akseptoru olduğundan o belə hallarda katalitik aktivliyə malik olmalıdır.

Ümumi turşu-əsassı katalizə asetonun yodlaşması reaksiyası da misal ola bilər.



Bu reaksiyanın kinetikasi çoxlu sayda turşu və əsassı xassəli maddələrin iştirakı ilə öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın sürəti yodun qatılığından və onun brom ilə əvəz edilməsindən asılı deyil.

Tərkibində hidrogen olmayan həlledicilərdə (aproton həlledicilər) ya ümumi turşu katalizi, ya da ümumi əsassı kataliz reallaşa bilər. Bu onunla əlaqədardır ki, belə həlledicilərdə hidroksonium və hidroksil ionları ilə analogi olan ionlar sistemdə mövcud olurlar.

IX.7. Elektrofil və nukleofil kataliz

Müxtəlif kataliz tipləri arasında elektrofil və nukleofil katalizlər xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bu katalizlər katalizatorun aktiv mərkəzlərinin ya elektrofil, ya da nukleofil təbiətli olması ilə xarakterizə olunur.

Elektrofil kataliz – reaksiyanın sürətinin elektron çatışmazlığına malik mərkəzlər (elektrofil mərkəzlər) daşıyan katalizator vasitəsilə artırıldığı kataliz növüdür. Bu cür mərkəzlər reagentlərin elektronları ilə qarşılıqlı təsirə girərək π - və ya σ -rabitələrin zəifləməsini və ya qırılmasını asanlaşdırır.

Bu reaksiyaların mexanizmi aşağıdakı mərhələlər əsasında verilir:

- Katalizatorun elektrofil mərkəzi reagentin elektron cütü ilə birləşir
- Bu qarşılıqlı təsirin nəticəsində aralıq kompleks əmələ gəlir və reaksiyanın aktivləşmə enerjisi azalır.
- Reaksiya yeni, daha əlverişli yolla davam edir, nəticədə müvafiq məhsullar yaranır və katalizator öz ilkin, aktiv formasına qaydır.

Elektrofil katalitik reaksiyalara tipik misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar.

1. Protonun elektrofil kimi iştirak etdiyi turşu katalizi: alkenlərin hidratlaşması; esterləşmə (H_2SO_4 iştirakı ilə)

2. Lyuis turşuları ilə kataliz:

– Fridel–Krafts reaksiyaları (AlCl_3 , FeCl_3). Bu reaksiyalarda güclü Lüis turşusu olan AlCl_3 katalizatorunun iştirakında elektrofil aromatik əvəzetmə yolu ilə alkil (alkilləşmə $\text{R}-$) və asil (asilləşmə $\text{R}-\text{CO}-$) qruplarının aromatik həlqəyə (məsələn, benzola) daxil edilməsi aparılır. Bu reaksiya vasitəsilə müxtəlif aromatic birləşmələrin, o cümlədən, alkilbenzolların və aromatik ketonların sintezi həyata keçirilir.

– Olefinlərin polimerləşməsi (Siqler–Natta katalitik sistemlərində TiCl_4 , AlEt_3). Bu sistemlər keçid metalının (əsasən titanın) birləşmələrindən və alüminiumüzvi (məsələn, trietilalüminium) sokatalizatorundan ibarətdir. Bu katalizatorlar etilenin, propilenin və digər olefinlərin polimerləşdirilməsində istifadə olunur.

Elektrofil kataliz sənayedə üzvi sintezdə, neft-kimya sənayesində və polimer kimyasında geniş tətbiq olunur.

Nukleofil kataliz– reaksiyanın sürətinin elektronodonor mərkəzlər (nukleofil mərkəzlər) daşıyan katalizator vasitəsilə artırılan kataliz növüdür. Bu mərkəzlər substratın elektrofil atomuna həmlə edərək reaksiyanın gedişini sürətləndirirlər.

Bu reaksiyaların mexanizmi aşağıdakı kimidir:

– Katalizatorun nukleofil mərkəzi substratın elektrofil atomuna həmlə edir.

– Aktivləşdirilmiş intermediat – aralıq məhsul (məsələn, asilləşdirilmiş katalizator) əmələ gəlir. Asilləşdirilmiş katalizator dedikdə əvvəlcədən tərkibinə asil qrupu ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$) daxil edilməklə modifikasiya olunmuş reagent nəzərdə tutulur.

– Substrat çevrilməyə məruz qalır, bundan sonra katalizator bərpa olunur.

Nukleofil katalitik reaksiyalara tipik misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar.

1. Əsaslarla kataliz (OH^- , RNH_2):

– Mürəkkəb efirlərin hidrolizi

– Aldol kondensləşməsi Bu reaksiya zamanı iki aldehid və ya keton molekulu arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində aldol adlanan yeni karbon–karbon tipli birləşmə əmələ gəlir (məsələn, β –hidroksialdehid və ya β –hidroksiketon)

2. Fazalararası kataliz. Bu kataliz tipində reaksiyanın sürətləndirilməsi ayrı-ayrı fazalarda yerləşən reagentlər tərəfindən aparılır (məsələn, maye–bərk maddə və ya iki bir-biri ilə qarışmayan maye). Bu prosesdə katalizator reagentlərdən hər hansı birini özünə birləşdirərək fazalaların ayırıcı sərhəddindən bir fazadan digərinə aparır (daşıyır). Katalizator kimi dördlü ammonium əsaslarının duzlarından və ya kraun efirlərdən istifadə olunur. Kraun efirlər makrotsiklik poliefirlər olub (həlqədə bir neçə oksigen atomu saxlayan tsiklik birləşmələr) ion–dipol qarşılıqlı təsiri hesabına metal kationlarını seçici şəkildə tutub öz daxili məsaməsində stabilləşdirə bilirlər.

Nukleofil anionların üzvi fazaya köçürülməsi üçün dördlü ammonium duzlarından istifadə.

3. Fermentativ kataliz:

Hidrolazaların və lipazaların katalizi (aktiv mərkəzdə nukleofil, məsələn OH qrupu olur). Bu kataliz təbiətə fermentativ katalizdir. Hidrolazlar fermentlərin bir sinifi olmaqla kimyəvi əlaqələrin qırılmasında su molekullarından istifadə etməklə reaksiyanı sürətləndirirlər. Lipazlar hidrolazların xüsusi halıdır. Bu halda mürəkkəbfir əlaqələrinin hidrolizi gedir (məsələn, piylərdən doymuş turşuların və qliserinin alınması ilə).

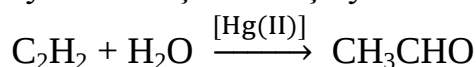
Nukleofil kataliz üzvi kimyada, biokimyada və zərif (yumşaq) sintez metodlarının işlənməsində mühüm rol oynayır.

IX.8. Kompleks birləşmələr katalizi

Kompleks birləşmələr katalizi (koordinasion kataliz), yaxud metallokompleks kataliz dedikdə reagent molekulları (substratlar) ilə keçid metallarının (əsasən) kompleksi əsasında yaradılmış katalizator arasında aralıq komplekslərin (intermediatların) əmələ gəlməsi nəticəsində kimyəvi reaksiyaların sürətinin dəyişdirilməsi ilə gedən proseslər nəzərdə tutulur. Substratlar katalizatorun koordinasiya sferasındakı mərkəzi metal atomuna birləşməklə bir-birinə yaxın yerləşir və bu da onların qarşılıqlı təsirini asanlaşdırır və reaksiyanı sürətləndirir.

Metallokompleks katalizatorları əsasən homogen (adətən məhlulda substrat ilə eyni fazada) və az hallarda heterogen (qaz fazalı reaksiyada bərk katalizator) olurlar. Axırncı halda metalkompleks katalizatoru bərk daşıyıcı üzərində immobilizə (fiksasiya) olunur.

Metallokompleks katalizin inkişaf tarixi 1881-ci ildə Hg(II) duzlarının məhlullarında asetilenin hidratlaşma reaksiyasının kəşfi ilə başlayır:

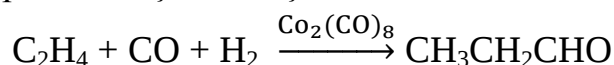


Sonradan Nyulend tərəfindən Cu(I) duzunun qələvi metalların xloridlərinin məhlulunda asetilenin katalitik dimerləşməsi kəşf olunmuşdur:



Bu reaksiya sənaye miqyasında xlorprenin sintezi üçün mühüm proseslərin əsasını qoymuşdur:

1938-ci ildə yeni metallokompleks katalizator $-\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (dikobaltat okta karbonil) iştirakında oksosintez prosesi kəşf edilmişdir:



Keçid metall kompleksləri aşağıdakı komponentlərdən ibarətdir: kompleksəmələgətirici – mərkəzi metal atomu; liqandlar – kompleksəmələgətiricini əhatə edən atom və ya atom qrupları

Katalizator kimi çox vaxt keçid metallarının kompleksləri götürülür. Bu metalların elektron quruluşu müxtəlif molekullarla effektiv qarşılıqlı təsir yaratmağa imkan verir.

Keçid metalların kompleksləri aşağıdakı prinsiplərə görə təsnifat olunurlar:

1.Liqandların kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə:

- Atom liqandları: H, O, N, C, S, Se, Fe, Cl və s.
- Anion liqandları: OH⁻, RCOO⁻ və s.
- Neytral molekul liqandları: N₂, O₂, CO, NH₃, H₂O, C₆H₆, SO₂ və s.

2.Liqandların elektron konfigurasiyasına görə:

- σ-liqandlar – donor atomda lokalizə olunmuş cütləşməmiş elektron cütləri olan liqandlar.
- π-liqandlar – elektron cütləri delokalizə olunmuş liqandlar.

3.Komplekslərin quruluşuna görə:

- Mononüvəli və polinüvəli komplekslər (məsələn, Co₂(CO)₈)
- Körpü liqandlı komplekslər (bu çoxnüvəli komplekslərdə metal ionları arasında Hal, S, O, OH⁻ və s. kimi atom və qruplardan ibarət körpü olur).
- Xelat komplekslər (polidentatlı liqandlı mononüvəli komplekslər).

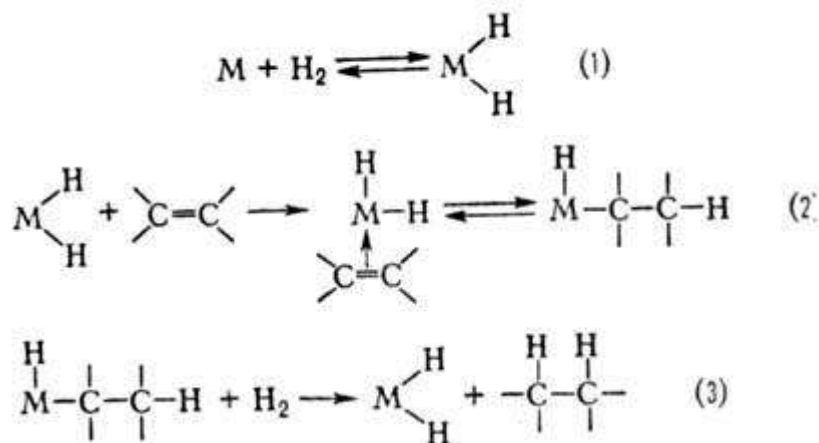
“Metallokompleks” birləşmələrin katalitik aktivliyi həm mərkəzi metal ionunun təbiəti, həm də liqand sferasının tərkibi və həndəsi (stexiometrik) quruluşu ilə müəyyən olunur. Metallokompleks katalizin əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, proses zamanı kompleksin tərkibindəki metal öz oksidləşmə dərəcəsini, koordinasiya ədədini və konfigurasiyasını dəyişə bilər və bununla da üzvi və qeyri-üzvi substratların çoxpilləli çevrilməsini reallaşdırır.

Metallokompleks katalizin (koordinasion katalizin) əsas mərhələləri aşağıdakılardır:

- 1.Substratın metal mərkəzinə koordinasiyası. Bu mərhələdə metallokompleks intermediatı yaranır.
- 2.Metalın d-orbitalı ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində substratdakı müvafiq rabitə aktivləşdirilir.
- 3.Kimyəvi çevrilmə (oksidləşdirici birləşmə, reduksiyaedici elminləşmə, miqrasiya, izomerləşmə və s.)
- 4.Reaksiya məhsulunun metalın koordinasiyasından ayrılması və katalizatorun aktiv mərkəzinin bərpası

Bu tsikllər çox vaxt “katalitik tsikllər” kimi təsvir olunur (məsələn, hidrogenləşmə prosesində “Uilkinson katalitik tsikli”).

Hidrogenləşmə prosrsi üçün bu mərhələlər sxematik şəkildə aşağıda verilmişdir:



Sxemdən göründüyü kimi bi proses aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir: hidrogenin kompleksə oksidləşdirici birləşməsi (1); kompleks əmələ gətirməklə olefinin M – H əlaqəsinə daxil olunması (2) və alkanın reduksiyaedici elminləşməsi (3). Əlavə edək ki, (2) mərhələsi həmçinin olefinlərin izomerləşmə, hidrosilləşmə və hidroformilləşmə proseslərinin də əsas mərhələsidir.

Katalitik aktivliyə təsir edən amillər:

- Metalın elektron xüsusiyyətləri (oksidləşmə dərəcəsini asanlıqla dəyişmə qabiliyyəti).
- Liqandların təbiəti (σ- və π-akseptor xüsusiyyətləri, ölçü amilləri).
- Kompleksin stereokimyası (sərbəst, azad koordinasiya mövqelərinin mövcudluğu, fəza quruluşu).
- Reaksiya mühitində metallokompleksin davamlılığı

Koordinasion katalizin nəzəri əhəmiyyəti:

Koordinasiya katalizi özündə keçid metalları kimyasının fundamental aşağıdakı prinsiplərini əks etdirir:

- d- və f-orbitalların rabitələrin yaranmasında rolu;
- kompleks birləşmələrdə “Quruluş–funksiya” əlaqəsi;
- liqand sferasının dəyişdirilməsi vasitəsilə reaksiya qabiliyyətinin zərif tənzimlənməsi imkanı

Koordinasion katalizin praktiki əhəmiyyəti:

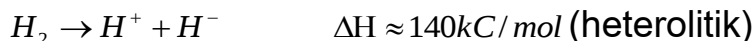
- Neft-kimya sənayesi (hidrokreking, alkülləşmə, izomerləşmə),
- Üzvi sintez (əsasən üzvi maddələrin funksionallaşdırılmış törəmələrinin selektiv alınması),
- Farmaseftlik sənayesi (xiral molekulların sintezi üçün assimetrik kataliz),
- Materialşünaslıq (lazımi xassəli polimerlərin sintezi).

Koordinasion katalitik reaksiyaların sənaye və laboratoriya proseslərində mühüm rol oynayan tipləri:

- Hidrogenləşmə reaksiyaları. (Ru, Rh, Ir, Pt əsaslı katalizatorlar).
- Hidroformilləşmə (olefinlərdən aldehidlərin sintezi, Rh və Co katalizatorları).
- Olefinlərin polimerləşməsi və sopolimerləşməsi (Siqler–Natta katalizatorları).
- Kross-birləşmə (metalkompleks katalizatorunun, əsasən Pd katalizatorunun iştirakı ilə iki üzvi fraqmentin birləşməsi – Suzuki birləşmə reaksiyası və s.) və metatezis reaksiyaları (Pd, Ru katalizatorları iştirakı ilə yeni ikiqat əlaqə əmələ gətirməklə alkenlərin və ya alkinlərin əvəzedicilərinin mübadiləsi).
- Oksidləşmə–reduksiya prosesləri (Mn, Fe, Cu komplekslərinin iştirakı ilə).

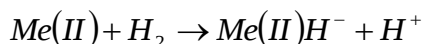
IX.9. Oksidləşmə – reduksiya katalizi

Oksidləşmə–reduksiya katalizatorlarına dəmirin, kobaltın, nikelin kompleks birləşmələri aiddir. Hidrogenləşmə və reduksiya reaksiyalarında katalizatorun rolu hidrogenin aktivləşməsindədir. Hidrogen molekulunun homolitik və heterolitik parçalanması mexanizmini bir-birindən ayırmaq lazımdır.

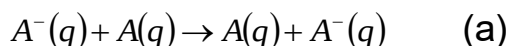


Hidrogen molekulunun metal ionları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn reaksiya məhsulları parçalanaraq, metalların molekulyar hidridlərini əmələ gətirə bilirlər ki, bunlar da öz növbəsində hidrogenləşmə reaksiyasının katalizatorlarıdır.

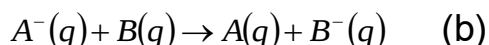
Bu reaksiyaların nəticəsində metalların oksidləşmə dərəcəsi dəyişməz qalır:



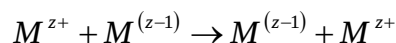
Oksidləşmə–reduksiya reaksiyalarının çoxuna elektron köçürülməsi reaksiyası kimi baxılır. Qaz fazada aşağıdakı tip reaksiyalar da mümkündür:



Müxtəlif tip hissəciklər iştirak edən reaksiyaları halında isə:



elementar artı qeyri-mümkündür, çünki bu zaman elektronun yeni energetik səviyyəyə keçməsi baş verməlidir. Əgər (a) və (b) reaksiyaları məhlulda gedirsə onda A^- və B mole-kullarının həlledici ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində elektron köçürülmələri mümkün ola bilər:

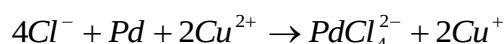


İonun oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi nəticəsində kompleksin koordinasiya quruluşu, kompleksə daxil olan liqandların sayı dəyişə bilər.

Etilenin Pd katalizatorunun iştirakı ilə su mühitində asetaldehidə oksidləşməsini aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:



Bu reaksiyada etilen asetaldehidə qədər oksidləşir, əmələ gələn Pd isə havanın oksigeni ilə asan oksidələşən Cu^{2+} ionları ilə oksidləşir:



Başlanğıc anında verilən reaksiya havanın iştirakı olmadan gedir. Sonra əmələ gələn asetaldehid reaktordan çıxarılır və yalnız bundan sonra reaktora hava verilir və nəticədə, Cu^+ ionu Cu^{2+} -ə qədər oksidləşir.

IX.10. Fermentativ kataliz

Fermentativ kataliz bioloji katalizatorlar – fermentlər vasitəsilə həyata keçirilən xüsusi bir homogen kataliz növüdür. Fermentlər yüksək spesifikliyə malik zülal molekullardır və onlar canlı sistemlərdə biokimyəvi reaksiyaların temperatur, təzyiq və pH baxımından çox yumşaq şəraitdə sürətlənməsini təmin edirlər. Onların katalitik effektivliyi və spesifikliyi qeyri-bioloji katalizatorların imkanlarını xeyli üstələyir.

Fermentativ reaksiyada aşağıdakı mərhələlər mövcuddur:



1.Substratın (S) fermentlə (E) birləşməsi və ferment-substrat kompleksinin (E-S) əmələ gəlməsi.

2. Ferment-substrat kompleksinin bir və ya bir neçə mərhələdə bir və ya bir neçə keçid kompleksinə (E-X) çevrilməsi.
3. Keçid kompleksinin ferment-məhsul kompleksinə (E-P) çevrilməsi.
4. Son məhsulların fermentdən ayrılması.

Fermentativ katalizin mexanizmləri:

1. Turşu-qələvi katalizi – fermentin aktiv mərkəzində protonların donor və ya akseptorları olan spesifik amin turşusu qalıqlarının qrupları yerləşir. Bu qruplar bir çox üzvi reaksiyaların güclü katalizatoru rolunu oynayır

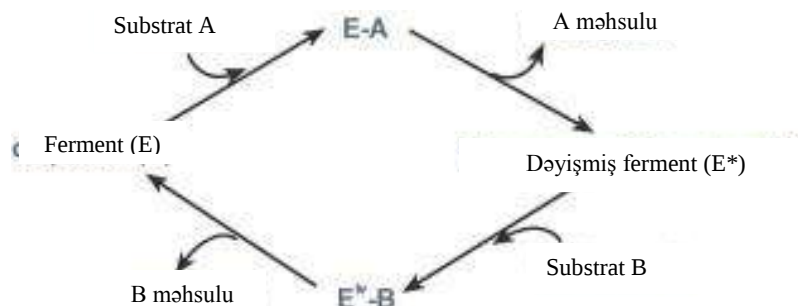
Donorlar: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$

Akseptorlar: $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{S}^-$, $-\text{O}^-$

2. Kovalent kataliz – fermentlər substratlarla reaksiyaya girərək kovalent rabitələr vasitəsilə olduqca davamsız ferment-substrat kompleksləri əmələ gətirirlər. Bu komplekslərdə baş verən daxilimolekulyar quruluş dəyişiklikləri nəticəsində reaksiya məhsulları əmələ gəlir.

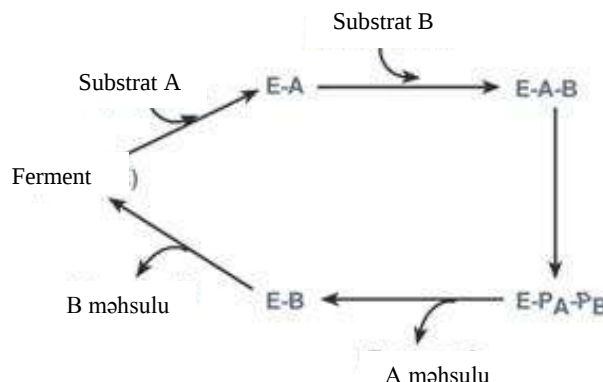
Fermentativ reaksiyaların tipləri:

1. "Ping-ponq" tipi – ferment əvvəlcə A substratı ilə qarşılıqlı təsirə girərək ondan müəyyən kimyəvi qrupları qoparır və müvafiq məhsul əmələ gətirir. Daha sonra fermentə B substratı qoşulur və həmin kimyəvi qrupları qəbul edir (şəkil IX.2.)



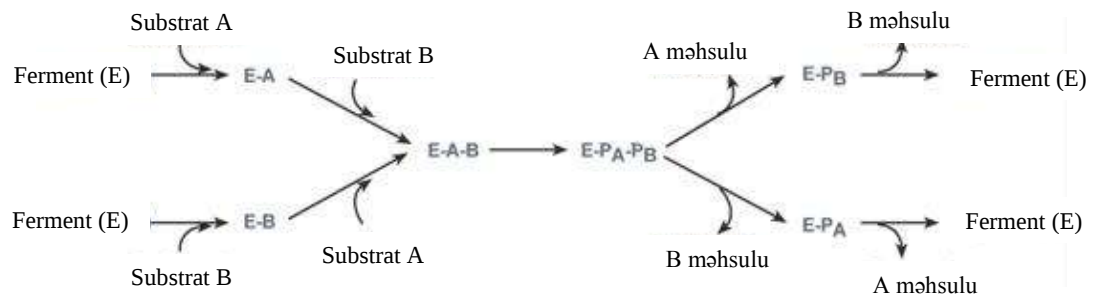
Şəkil IX.2 Fermentativ reaksiyanın "ping-ponq" tipinin sxematik təsviri

2. Ardıcıl reaksiyalar tipi – fermentə ardıcıl olaraq əvvəlcə substrat A, sonra isə substrat B birləşir və "üçlü kompleks" əmələ gəlir. Bundan sonra katalitik akt baş verir. Reaksiya məhsulları da həmçinin fermentdən ardıcılıqla ayrılır (şəkil IX.3.)



Şəkil IX.3. Ardıcıl tipli fermentativ reaksiyanın sxematik təsviri

3. "Təsadüfi qarşılıqlı təsirlər tipi" – substratlar A və B fermentə istənilən ardıcılıqla və nizamsız şəkildə birləşirlər. Katalitik prosesdən sonra isə onlar eyni qaydada ayrılır (şəkil IX.4.)



Şəkil IX.4. Fermentativ reaksiyanın təsadüfi qarşılıqlı təsirlər tipinin sxematik təsviri

Fermentlərin təbiəti:

Məlumdur ki, bütün fermentlər zülal təbiətlidir və buna görə onlar özlərində zülallara xas olan bütün xüsusiyyətləri daşıyırlar. Bu səbəbdən fermentlər də zülallar kimi sadə və mürəkkəb növlərə bölünür:

1. Sadə fermentlər yalnız amin turşulardan ibarətdir. Məsələn: pepsin, tripsin və s.

2. Mürəkkəb fermentlər (holofementlər) iki hissədən təşkil olunmuşdur:

zülali hissə – apofement,

qeyri-zülali hissə – kofaktor. Kofaktor ya koferment, ya da "prostetik qrup" da adlana bilər.

Əksər zülallar kimi fermentlər monomer (bir subvahiddən ibarət) və ya polimer (bir neçə subvahiddən təşkil olunmuş) ola bilər.

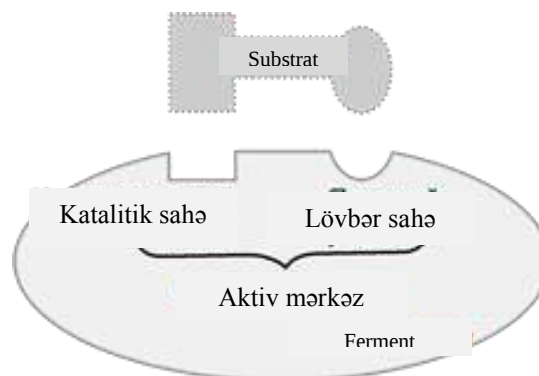
Ferment molekulunun quruluş - funksional təşkili:

Fermentin tərkibində müxtəlif funksiyaları yerinə yetirən sahələr mövcuddur (şəkil IX.5.):

1. Aktiv mərkəz. Bu mərkəz adətən 12–16 amin turşusu qalıqlarının kombinasiyasından təşkil olunur, substratla birbaşa birləşir və katalitik aktda bilavasitə iştirak edir. Aktiv mərkəzdə iki əsas sahə seçilir:

– Lövbər (özünə birləşdirici) sahə – aktiv mərkəzdə substratın fermentlə bağlanmasını və oriyentasiyasını təmin edir.

– Katalitik sahə – reaksiyanın birbaşa həyata keçirilməsini təmin edir.



Şəkil IX.5. Fermentin quruluş sxemi

Ferment polimer quruluşa malikdirsə, onun hər bir subvahidi ayrıca aktiv mərkəz ola bilər. Bəzən isə bir neçə subvahid birlikdə vahid aktiv mərkəz formalaşdırır.

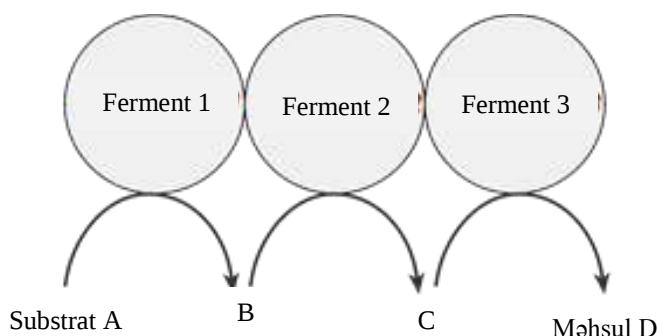
2. Allosterik mərkəz (bir növ: (allo) yad mərkəz) Bu tip mərkəz fermentlərin hamısında olmur və fəzaca aktiv mərkəzdən aralıda yerləşir. Bu mərkəzə müəyyən molekulun bağlanması fermentin konfigurasiyasını dəyişdirir və nəticədə reaksiyanın sürətinə təsir göstərir.

İzofermentlər:

Fermentin eyni reaksiyanı kataliz edən molekulyar formalarıdır. İzofermentlər bir-birindən substrata meyillilik dərəcəsinə, katalitik reaksiyanın maksimal sürətinə, inhibitor və aktivatorlara həssaslığına, həmçinin optimal şəraitlərinə (optimal pH və temperatur) görə fərqlənirlər.

Multiferment kompleksləri:

Multiferment kompleksində bir neçə ferment möhkəm birləşərək vahid bir kompleks yaradır və onlar bir sıra ardıcıl reaksiyaları həyata keçirirlər. Bu zaman bir reaksiya məhsulu dərhal növbəti fermentə ötürülür və yalnız onun substratı kimi çıxış edir. Beləliklə, “tunel effekti” yaranır, yəni substrat fermentlər tərəfindən yaradılan “tunel”dən keçir (şəkil IX.6.)



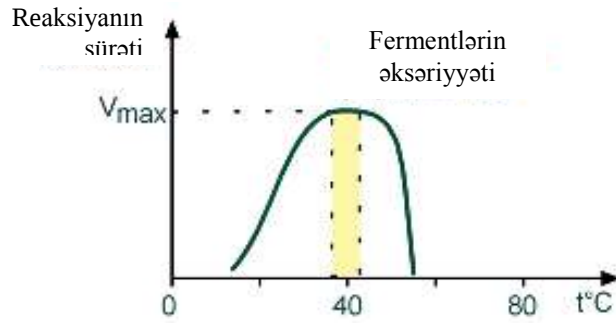
Şəkil IX.6. Multiferment komplekslərinin quruluşu

Fermentin katalitik aktivliyi. Fermentlərin aktivliyini müəyyənləşdirərkən üç amil eyni vaxtda nəzərə alınır: alınan məhsulun kütləsi və ya substratın azalması; reaksiya üçün sərf olunan vaxt; fermentin miqdarı.

Fermentlərin fiziki-kimyəvi xassələri:

1. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı

Fermentlərin aktivliyinin (reaksiya sürətinin) temperaturdan asılılığı zəngvari (rusca – колоколообразный) xarakter daşıyır (qrafikdə zəng formasında əyrilənir); maksimal sürət konkret ferment üçün optimal temperaturda müşahidə olunur (şəkil IX.7.)

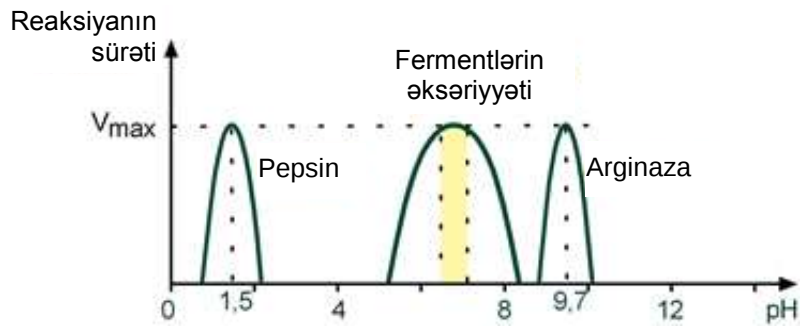


Şəkil IX.7. Reaksiyanın sürətinin temperaturdan asılılığı

Temperatur 10°C yüksəldikdə sürətin 2–4 dəfə artması qanunu fermentativ reaksiyalar üçün yalnız $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$ -yə qədər (yəni zülalların denaturasiyasına qədər) qüvvədədir. Temperatur aşağı düşdükdə fermentlərin aktivliyi azalır, lakin o tamamilə itmir.

2. Reaksiya sürətinin pH-dan asılılığı

Bu asılılıq da zəngvari əyri ilə xarakterizə olunur, maksimal sürət ferment üçün optimal olan pH göstəricisində müşahidə olunur. Hər ferment üçün spesifik ensiz pH intervalı mövcuddur (şəkil IX.8.).



Şəkil IX.8. Reaksiyanın sürətinin pH-dan asılılığı

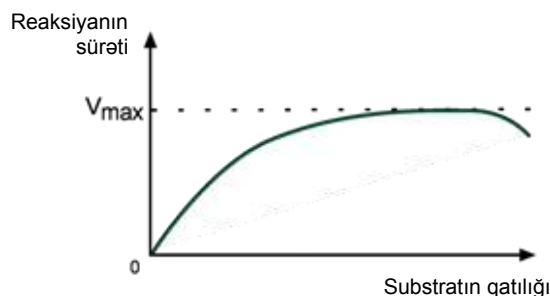
3. Fermentin miqdarından asılılıq

Ferment molekullarının miqdarı artdıqca reaksiya sürəti fasiləsiz olaraq və birbaşa mütənasib şəkildə artır. Bunun səbəbi daha çox ferment molekulunun daha çox məhsul əmələ gətirməsidir.

4. Substrat qatılılığından asılılıq

Substratın qatılılığı artdıqca əvvəlcə reaksiya sürəti də artır, çünki yeni substrat molekullarının katalizinə getdikcə yeni yeni ferment molekulları qoşulur (şəkil IX.9.). Lakin müəyyən mərhələdə “doyma effekti” yaranır (əyridə üfqi sahə yaranır). Bu halda bütün ferment molekulları substratla bağlı olur və burada reaksiya sürəti maksimaldır. Bəzi hallarda substratın qatılılığının daha da artması onun molekulları

arasında fermentin aktiv mərkəzi uğrunda rəqabətə səbəb olur və nəticədə fermentin aktivliyi azalır.



Şəkil IX.9. Reaksiyanın sürətinin substratın qatılığından asılılığı

Fermentativ prosesin kinetikasi:

Fermentlərin aktivliyinin substratın qatılığından asılılığı Mihaelis – Menten tənliyində (IX.13.) ifadə edilmişdir. Qeyd edək ki, tənliyin bu şəkildə verilməsi Briqs və Holdeynə məxsusdur. Məhz onlar tənliyə təcrübədə təyin olunan Mihaelis əmsalını (K_m) daxil etmişlər. Bu tənliyin tətbiq edildiyi sadə kinetic sxem:



Bu sxem üçün Mihaelis – Menten tənliyi:

$$V = \frac{V_{max}S}{S + K_m} \quad (IX.13.)$$

V – reaksiyanın sürəti

V_{max} – reaksiyanın maksimal sürəti olub k_2E_0 -a bərabərdir (E_0 fermentin ilkin qatılığıdır):

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (IX.14.)$$

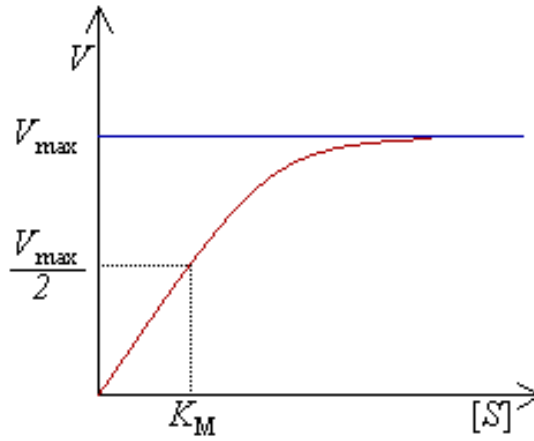
k_{-1} – ferment–substrat kompleksinin fermentə və ilkin substrara parçalanma reaksiyasının sürət sabitidir.

k_1 – ferment–substrat kompleksinin əmələgəlmə reaksiyasının sürət sabitidir

k_2 – ferment–substrat kompleksinin fermentə və reaksiya məhsuluna parçalanma reaksiyasının sürət sabitidir.

S – substratın qatılığıdır

Mihaelis əmsalı K_m ədədi qiymərcə substratın elə qatılığına bərabərdir ki, həmin qatılıqda reaksiyanın sürəti maksimal sürərin (V_m) yarısına bərabərdir (şəkil IX.10.)



Şəkil IX.10.Reaksiyanın sürətinin (V) substratın qatılılıqından $[S]$ asılılığı

Fermentlərin seçiciliyi:

Fermentlərin yüksək seçiciliyi substratın quruluşu ilə fermentin aktiv mərkəzi arasındakı komplementarlığa əsaslanır.

1.Stereoseçicilik – ferment yalnız bir stereoizomerə təsir göstərir.

2. Mütləq seçicilik – ferment yalnız bir maddəni kataliz edir.

Məsələn: katalaza yalnız hidrogen peroksidi parçalayır.

3.Qrup seçiciliyi – müəyyən ümumi xarakterli oxşarlığı olan substratlar kataliz olunurlar.

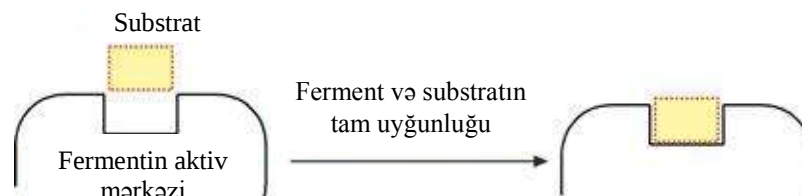
4.Nisbi qrup seçiciliyi – bəzi ümumi xüsusiyyətlərə malik substratların çevrilməsi.

Məsələn, sitoxrom P450 yalnız hidrofob maddələri oksidləşdirir (təxminən 7000 müxtəlif birləşmə).

Seçiciliyin mexanizmləri:

Ümumiləşdirilmiş formada bu, ferment və substratın komplementar qarşılıqlı təsiri ilə izah olunur. Substratın funksional qrupları fermentin uyğun funksional qrupları ilə qarşılıqlı təsire girir. Substrat seçiciliyi iki əsas nəzəriyyə ilə izah olunur:

1.Fişer nəzəriyyəsi (“sərt matris” və ya “açar–kilid modeli”) – fermentin aktiv mərkəzi substratın quruluşuna tam uyğun gəlir və onun qoşulması zamanı mərkəzin quruluşu dəyişmir (şəkil IX.11.).



Şəkil IX.11.Fişer nəzəriyyəsinin sxematik təsviri

2. Koşlandırma nəzəriyyəsi (“induksiya olunmuş uyğunluq” və ya “əl-əlcək” modeli) – aktiv mərkəzin elastikliyi nəzərdə tutur. Substratın fermentin “ləvə” sahəsinə qoşulması katalitik mərkəzin konfigurasiyasını dəyişir və onun forması substratın formasına uyğun gəlir.

IX.11. Heterogen katalitik reaksiyalar

IX.11.1. İlkin ümumi məlumatlar

Heterogen katalitik reaksiyalar fazalar sərhəddində gedir (adətən, bərk maddə-qaz, bərk maddə-maye). Bir çox sənaye prosesləri heterogen katalizdən istifadə yolu ilə reallaşır: oksidləşmə, hidrogenləşmə və dehidrogenləşmə, hidratlaşma və dehidratlaşma, neftin krekinqi, ammoniyakın sintezi və s.

Heterogen katalizdə katalizatorun xüsusi səthi əhəmiyyətli rol oynayır. $S_{xüs}$ -fazalar sərhəddinin səthinin katalizatorun 1 q miqdarına (və ya 1 sm^3) olan nisbətidir.

$$S_{xüs} = \frac{S}{g}$$

Heterogen katalizdə də katalizatorun aktivləşməsi, inhibirləşməsi və zəhərlənməsi mühüm yer tutur. Axırındakı halda katalizatorun səthində davamlı kimyəvi birləşmə yaranır. Təbii ki, xüsusi səthin artması ilə katalitik aktivlik artır. Lakin dispersləşmə dərəcəsi artdıqca aktivlik azalır da bilər. Məsələn burusındadır ki, katalizatorun səthində olan mərkəzlərin aktivliyi katalizatorun daxili həcmində olan hissəciklərdən asılıdır.

Katalitik prosesin mühüm və ayrılmaz mərhələsi reaksiya iştirakçılarının molekulların katalizator səthində adsorbsiyasıdır. Adsorbsiyanın 2 növü məlumdur: fiziki və kimyəvi (xemosorbsiya). Birinci halda adsorbsiya molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi hesabına baş verir. İkinci halda isə kimyəvi qarşılıqlı təsir aktı reallaşır.

Adsorbsiya özbaşına gedən proseslərdən olduğu üçün o Hibbs enerjisinin azalması ilə getməlidir:

$$\Delta G < 0$$

Digər tərəfdən, adsorbsiya prosesinin xaosluqlu azaltılmasını nəzərə alsaq, onda bu proses sistemin entropiyasının azalmasına gətirib çıxarmalıdır, yəni adsorbsiya ekzotermik prosesdir:

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

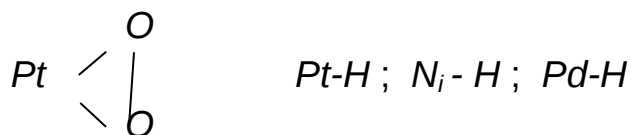
Katalizatorun səthi energetik nöqtəyi nəzərdən bircinsli və qeyri bircinsli ola bilər. Fiziki adsorbsiya nəticəsində bircinsli səthdə iki ölçülü molekulyar qat əmələ gəlir.

Heterogen proseslər zamanı ilkin halda reaksiya komponentləri ayrı-ayrı fazalarda yerləşirlər. Buna görə də prosesin özü fazaların ayırıcı səthində reallaşır. Praktikada ən çox yayılan bərk maddə - qaz və bərk maddə - maye prosesləridir. Buradan aydın olur ki, belə proseslərdə çox vacib aktlardan biri maddə molekullarının həcmi fazadan fazalar səthinə nəql olunmasıdır, yəni diffuziyasıdır. Diffuziya prosesinin sürəti kinetik olaraq birinci tərtib reaksiyaların tənliyinə tabe olur. Bu sürətin temperaturdan asılılığı Arrhenius tənliyi ilə verilir.

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

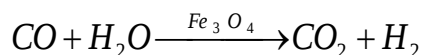
Qeyd edək ki, diffuziya prosesi üçün E -nin qiyməti $\sim 1000 - 2000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ tərtibində olur ki, bu da kimyəvi reaksiyaların aktivləşmə enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdır. Deməli kimyəvi reaksiyalarla müqayisədə temperaturun artması ilə diffuziyanın sürəti daha zəif artır.

Kataliz sahəsində ilkin yaranmış təsəvvürlərə görə katalizatorun təsiri aralıq birləşmələrin əmələgəlməsi ilə bağlıdır. Bu təsəvvürlərə görə katalizator ilkin maddələrin biri ilə yüksək reaksiya qabiliyyətli aralıq maddələr əmələ gətirir. Məsələn, metallar üzərində daha çox yayılmış aralıq maddələrə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar.

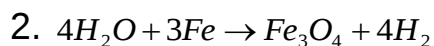
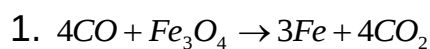


Dediklərimizdən belə çıxır ki, katalizatorun təsirinin zəruri şərtlərindən biri onun reagentlərindən biri və ya bir neçəsi ilə kimyəvi qohumluğa malik olmasıdır. Məsələn, hidrogenləşdirmə və dehidrogenləşdirmə katalizatoru kimi istifadə olunan $\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Cu}$ katalizatorları böyük miqdarda hidrogeni adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Hidratlaşdırma və dehidratlaşdırma katalizatorları kimi istifadə olunan Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ katalizatorları su molekulu

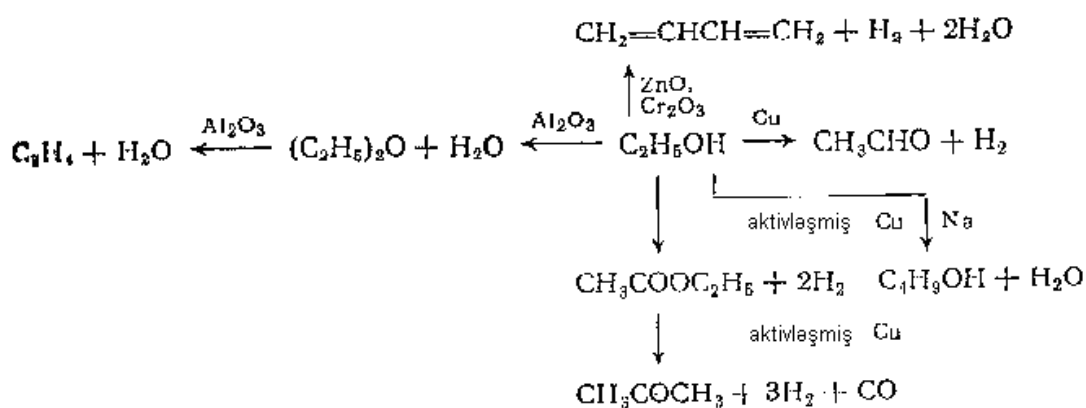
ilə hidrat kompleksləri yaradırlar. Onların dehidratlaşdırma təsiri H_2SO_4 ilə eynidir. Anoloji vəziyyət oksidləşdirmə katalizatorlarına da aiddir. Məsələn, bu məqsədlə istifadə edilən Pt və Pd katalizatorları oksigenlə səthi kompleks yaradır. Katalitik təsirin effektivliyini müəyyən edən faktorlardan biri aralıq maddənin çox kiçik davamlılığa və yüksək aktivliyə malik olmasıdır. Misal kimi Fe_3O_4 üzərində sintez qazın alınmasını göstərmək olar.



Bu proses aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

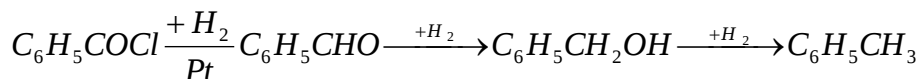


Katalizatorun çox mühim xüsusiyyətlərindən bir onun spesifik təsire malik olmasıdır. Tətbiq olunan katalizatordan və şəraitdən asılı olaraq eyni bir maddədən çox müxtəlif maddələr almaq mümkündür. Məsələn, müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə fərqli şəraitlərdə etil spirtindən çox müxtəlif məhsullar almaq olar:



Elə maddələr var ki, onların sistemə az miqdarda da əlavə edilməsi katalizatorun təsirini əhəmiyyətli dərəcədə aşağı salır. Bu maddələrə katalitik zəhərlər, prosesin özünə isə katalitik zəhərlənmə prosesi deyilir. Tipik zəhərlər kimi aşağıdakıları göstərmək olar: $H_2S, CS_2, HCN, CO, J_2, Cl_2, Br_2, HgCl_2, Hg(CN)_2$ və s. Müəyyən edilib ki, katalitik zəhərin təsiri onun katalizatorun aktiv mərkəzləri üzərində adsorbsiya olunması ilə əlaqədardır. Adsorbsiyanın xarakterindən asılı olaraq katalitik

zəhərlənmə prosesi dönər və qeyri dönər ola bilər. Dönər zəhərlənməyə misal olaraq Pt-nin CO və CO₂ ilə zəhərlənməsini, qeyri dönər zəhərlənməyə isə Pt-nin H₂S və PH₃-lə zəhərlənməsini göstərmək olar. Arzuolunmaz proses hesab olunan zəhərlənmə prosesi başqa bir halda lazımi məqsədlə istifadə oluna bilər. Məsələn, benzol mühitində aşağıdakı katalitik proses reallaşır.



Mühitə az da olsa kükürd birləşmələri daxil edilsə, (məsələn, təmiz benzol əvəzinə kükürlü birləşmələrlə çirklənmiş benzol istifadə edilsə), çox qiymətli benzaldehyd alınandan sonra reaksiya dayanır.

Elə maddələr var ki, onların özü verilən reaksiyalarda katalitik aktivliyə malik olmasa da, bu maddələrin az miqdarda sistemə əlavə edilməsi katalizatorun aktivliyini əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Belə maddələr promotor adlanırlar. Məsələn CH₃OH – in Cu katalizatoru üzərində parçalanması reaksiyasında Mg, Zn, Al promotor rolunu oynayırlar.

Massiv katalizatorlar adlanan katalizatorların təsiri zamanı onların aktiv mərkəzlərinin çox az bir hissəsi, daha dəqiq desək, yalnız səthdə olan hissəsi katalitik aktivləşmədə iştirak edir. Bu hallarda həmin katalizatorun çox böyük dispersləşdirilmiş az bir miqdarı daşıyıcı adlanan (matrisa) maddələr üzərinə adsorbsiya edilir. Belə katalizatorlar adsorbsion katalizatorlar adlanır. Daşıyıcı kimi çox inkişaf etmiş səthə malik olan maddələrdən istifadə edilir: karbon, silikagel, alüminogel, azbest, şüşə və s. Daşıyıcıların digər bir rolu katalizatorun zəhərlənməyə, yüksək temperaturlara qarşı davamlılığını artırmaqdan ibarətdir. Çox yüksək temperaturlarda (adətən katalizatorun proseslərdən əvvəl regenerasiyası zamanı) katalizatorun parçalanması, kristal haldan amorf hala keçməsi baş verə bilər.

Ümumi halda heterogen katalizdə katalitik təsir aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

1. Reaksiyaya girən maddələrin həcmi fazadan (xüsusi halda axından) katalizatorun səthinə diffuziyası
2. Reagentlərin katalizatorun məsamələrinə diffuziyası
3. Səthi kimyəvi maddələrin – aktiv komplekslərin (reagent-katalizator) əmələ gəlməsi
ilə reagentlərin katalizator səthində aktivləşmiş adsorbsiyası (xemosorbsiyası)

- 4.səthi komplekslər (reagent-katalizator) yaratmaqla atomların qruplaşması
 - 5.reaksiya məhsulunun səthdən desorbsiyası (katalizatorun aktiv mərkəzinin regenerasiyası-bərpası)
 - 6.reaksiya məhsullarının katalizatorun məsamələrindən diffuziyası
 - 7.reaksiya məhsullarının katalizatorun səthindən həcmi fazaya (xüsusi halda axına) diffuziyası
- Katalitik prosesin ümumi sürəti yuxarıda qeyd edilən mərhələlərdən daha ləng gedənin sürəti ilə müəyyən edilir.

IX.11.2.Katalitik təsirin nəzəriyyələri

Katalizatorun səthində gedən proseslərin mürəkkəbliyi və çoxmüxtəlifliliyi təbii olaraq katalizin çoxlu sayda nəzəriyyələrinin yaranmasına səbəb olmuşdur. Buna baxmayaraq bu günə kimi katalizin vahid nəzəriyyəsi mövcud deyildir. Mövcud nəzəriyyələrin heç biri nəinki nəzəri təsəvvürlər əsasında katalizator seçimində “irəlidəngörmək” imkanı yaratmır, hətta bir sıra hallarda təcrübi faktları izah edə də bilmir. Bu nəzəriyyələr üçün ümumi olan odur ki, onların hamısında bu və ya digər formada reagentlə katalizator səthi arasında mövcud olan aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirin təsviri verilir. Katalizatorun səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiəti və aralıq kimyəvi qarşılıqlı təsirin mexanizmi ilə bağlı təsəvvürlərə görə bu nəzəriyyələr bir-birindən fərqlənirlər. Katalitik təsirin əsas nəzəriyyəsi aşağıdakılardır:

- 1.Adsorbsiya nəzəriyyəsi (Faradey, Polyani, Şvab)
- 2.Aralıq həcmi birləşmələr nəzəriyyəsi (Mendeleyev, Sabatye, Zelinski)
- 3.Aralıq səthi birləşmələr nəzəriyyəsi (Boreskov, Temkin, Kobozev və s.)
- 4.Katalizin zəncirvari nəzəriyyəsi (Semyonov, Voyevodski)
- 4.Multipletlik nəzəriyyəsi (Balandin)
- 5.Aktiv ansamblar nəzəriyyəsi (Kobozev)
- 6.Elektron nəzəriyyəsi (Volkenşteyn)
- 7.Ifraz doyma nəzəriyyəsi (Roginski)
- 8.Aktiv kristallik səth nəzəriyyəsi (Boreskov) və s.

IX.11.3.Katalizin adsorbsiya nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyəyə görə katalitik reaksiya katalizatorun səthindəki adsorbsiya qatında gedir və kataliz zamanı reaksiyanın sürətinin artması adsorbsiya qatında reagentin qatılığının həcmi faza ilə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə çoxalması ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən təcrübədən məlumdur ki, yaxşı

adsorbentlər heç də həmişə yaxşı katalizator olmurlar. Bu nəzəriyyə inkişaf etdirilərək göstərilmişdir ki, katalizatorun səth qüvvələri adsorbsiya olunmuş molekulardakı əlaqələri deformasiya etdirməklə onların reaksiya qabiliyyətini artırır və bununla da prosesin aktivləşmə enerjisi aşağı düşür.

Əksər kimyaçıların qəbul etdikləri fikrə görə heterogen katalitik proses ümumilikdə aşağıdakı 5 mərhələdən təşkil olunur və onların hamısı dönər xarakter daşıyır (şəkil IX.2.).

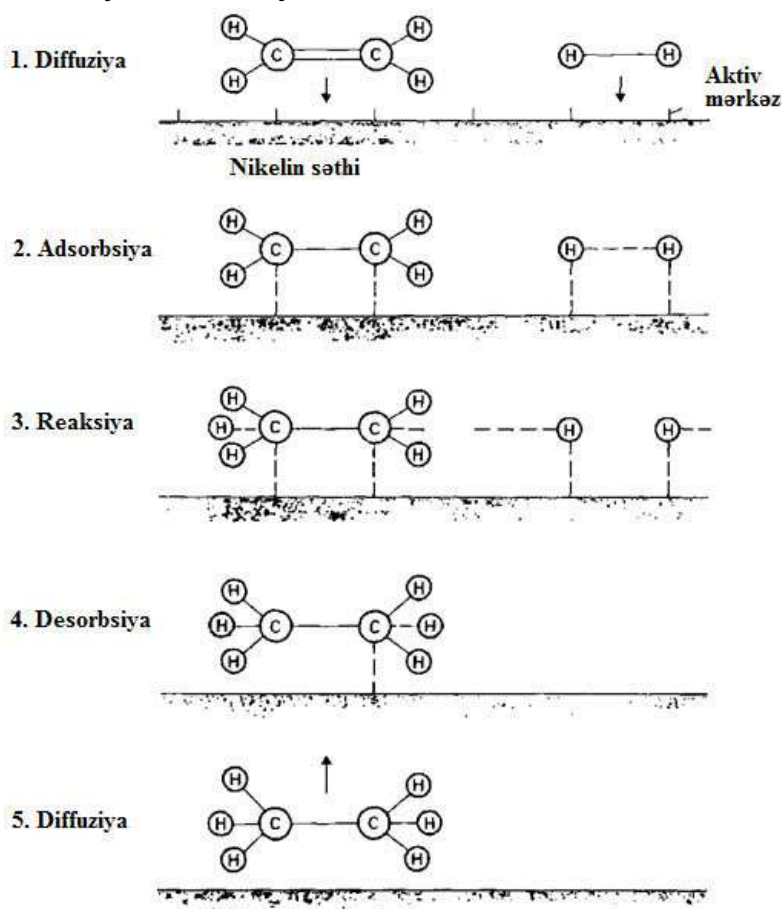
1. Diffuziya. Reaksiyaya girən molekullar bərk maddənin – katalizatorun səthinə diffuziya edirlər

2. Adsorbsiya. Reaksiyaya girən maddələr əvvəlcə səthdə fiziki adsorbsiya olunurlar. Sonradan (adətən yüksək temperaturda) fiziki adsorbsiya xemosorbsiyaya keçir.

3. Kimyəvi reaksiya. Səthdə bir-birinə çox yaxın oblastda adsorbsiya olunmuş molekullar qarşılıqlı təsirdə olaraq reaksiyaya girirlər.

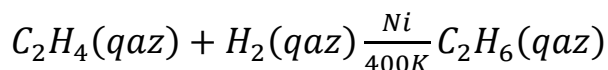
4. Desorbsiya. Bu mərhələ istiqamətcə adsorbsiya prosesinə əksdir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra xemosorbsiya olunmuş halda olan reaksiya məhsulları əvvəlcə fiziki adsorbsiya olunmuş hala keçirlər, sonra səthdən aralanırlar

5. Diffuziya. Reaksiya məhsulları fazalar sərhəddindən həcmi fazaya keçirlər



Şəkil IX.2. Heterogen katalizin beş mərhələsinin sxematik təsviri

Bu 5 mərhələ etilenin yüksək dispersli nikel katalizatoru üzərində hidrogenləşmə prosesi üçün sxematik olaraq verilmişdir. Yüksək disperslik nəticəsində katalizator çox böyük xüsusi səthə malik olur. Həmin səthdə sonradan etilenlə reaksiyaya girecək hidrogen atomar şəkildə adsorbsiya olunur.



Nəzəriyyənin əsas nöqsanları:

1. Prosesin kimyası nəzərə alınmır
2. Katalizatorun seçiciliyinin izahı verilmir

IX.11.4. Həcmi aralıq birləşmələr nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyəni 1866-cı ildə D.İ. Mendeleyev irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə:

1. Fazalar sərhəddində səthdə molefulların energetik baxımdan xassələri onların həcmi fazadakı xassələrindən fərqlidirlər
2. Səthdə molekulların saxlanması (səthə “bağlanması”) prosesi ayrılan istilikə əlaqədardır və bu istilik molekulların aktivləşdirilməsinə sərf oluna bilər.
3. Səthdə molekullar reaksiya qabiliyyətlərinin daha yüksək olduğu hala keçirlər
4. Fazalar sərhəddində reaksiyalar yüksək olmayan temperaturlarda daha böyük sürətlə gedirlər.

Səthdə həcmi aralıq birləşmələr alınması ideyası sonralar Sabatye, Şpitalski, Zelinski

tərəfindən inkişaf etdirilmişdir:

- Katalizator reaksiya girən maddələrlə yüksək reaksiya qabiliyyətli davamsız aralıq birləşmə əmələ gətirir
- Aralıq maddənin əmələ gəlməsi nisbətən daha sürətlə gedən dönmə prosesidir
- Davamsız aralıq birləşmə nisbətən az sürətlə reaksiya məhsullarına və katalizatora parçalanır
- Prosesin ümumi sürəti aralıq birləşmənin qatılığı ilə düz mütənasibdir

Bu nəzəriyyənin nöqsanları aşağıdakılardır:

1. Katalitik prosesin ayrı-ayrı mərhələlərinin sürəti prosesin məcmuu sürətilə müqayisədə daha azdır

2.Nəzəriyyə katalizatorun səthinin fiziki halını nəzərə almır (səthin qeyri həmcinsliyi, aktiv mərkəzlərin paylanması və s.)

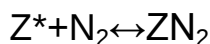
IX.11.5.Səthi aralıq birləşmələrin alınması nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyə bir növ kataliz haqqında fiziki və kimyəvi təsəvvürləri bir-birinə yaxınlaşdırır və katalizin mərhələli sxeminə əsaslanır:

Misal kimi dəmir katalizatoru üzərində ammoniyakın sintezi reaksiyasını nəzərdən keçirək.

Bu reaksiyanın mexanizmi Temkin tərəfindən təklif olunmuşdur.

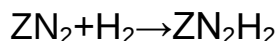
I mərhələ. Azotun dəmir katalizatoru üzərində aktivləşmiş adsorbsiyası (xemosorbsiya) baş verir



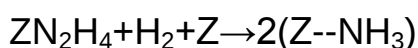
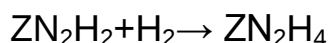
Z^* - katalizatorun aktiv mərkəzidir.

Xemosorbsiya nəticəsində katalizatorun səthi müsbət, azot isə mənfi yükə malik olur.

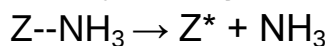
II mərhələ. Mənfi yüklənmiş azot üzərində hidrogenin xemosorbsiyası baş verir



III mərhələ. II mərhələdə alınmış aralıq səthi birləşmənin sonradan hidrogenləşməsi baş verir.



IV mərhələ. $Z-NH_3$ kompleksi neytral birləşmədir, o asan parçalanır və nəticədə ammoniyakın desorbsiyası baş verir.



Bu mərhələlərdə:

ZN_2 – xemosorbsiya kompleksi

ZN_2H_2 ; ZN_2H_4 – aralıq birləşmələr

$Z-NH_3$ – adsorbsiya məhsulu

Nəzəriyyənin nöqsanları:

1.Katalitik prosesdə aralıq birləşmələrin iştirakının bilavasitə sübutu yoxdur.

2.Bir çox hallarda katalitik prosesin mərhələli mexanizmə malik olması təcrübi olaraq təsdiq olunmur

IX.11.6.Katalizin zəncirvari nəzəriyyəsi

İlk dəfə olaraq Teylor göstərmişdir ki, metal katalizatorlarında aktiv mərkəz rolunu kristal qəfəyə bilavasitə daxil olmayan metal atomları oynaya bilərlər. Təbiidir ki, həmin atomların aktivliyi həcmdə yerləşən atomlara nisbətən daha yüksək olmalıdır və buna görə də o atomlara bir növ sərbəst radikal mərkəzləri kimi baxmaq olar. Məhz bu əsasda N.N.Semyenov və V.V.Voevodski katalizin zəncirvari nəzəriyyəsini irəli sürmüşlər (1954). Bu nəzəriyyə bir növ zəncirvari reaksiyalar nəzəriyyəsi ilə analogiya təşkil edir. Zəncirvari reaksiyalarda hər hansı səbəblə yaranmış radikal ilkin molekularla çoxlu sayda aralıq reaksiyalara daxil olur və nəticədə son məhsul yaranır. Bu nəzəriyyəyə görə katalitik proseslərdə həmin rol bir növ radikaldan təbii cəfərqlənən aktiv mərkəz yerinə yetirir. Sonradan alınmış bir sıra təcrübi faktlar bu nəzəriyyə əsasında izah edilə bilmədi və nəticədə həmin nəzəriyyə katalizin imumi qəbul edilmiş nəzəriyyələri sırasına daxil olmadı.

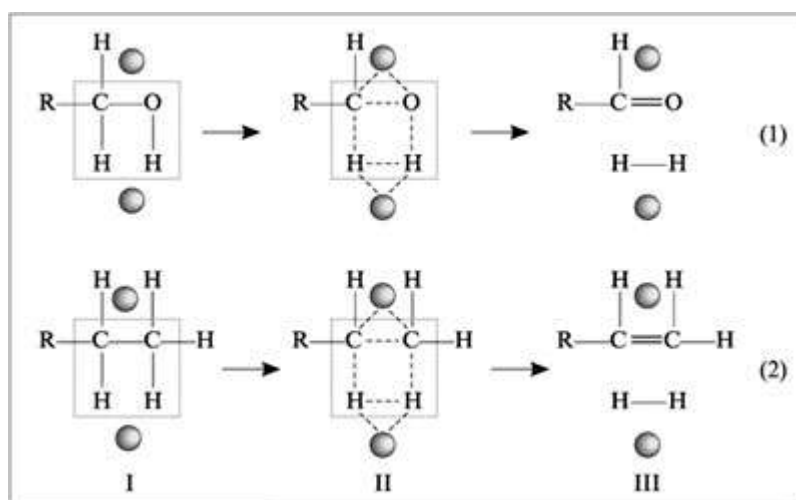
IX.11.7.Katalizin multiplanetlik nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyə 1929-cu ildə Balandin tərəfindən verilmişdir. Onun əsasında katalizdə kimyəvi və fiziki faktorların təsirini bir növ birləşdirən quruluş və energetik uyğunluqları prinsipləri durur.

I.Quruluş (həndəsi)uyğunluğu. Bunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, katalitik reaksiyanın getməsi üçün reaksiyaya girən molekularda və katalizator səthində molekulun fəza düzümü elə olmalıdır ki, molekulun reaksiyada iştirak edən atomları valent bucaqlarının saxlanması şərti ilə katalizatorun müvafiq atomları üzərində otura bilsinlər. Multiplanetlik nəzəriyyəsinə görə kataliz kimyəvi hadisədir. Məlumdur ki, kimyəvi qarşılıqlı təsirin reallaşması üçün reaksiyaya girən hissəciklər bir-biri ilə toqquşmalıdır. Digər sözlə, onlar bir-birinə kimyəvi əlaqənin uzunluğuna bərabər olan məsafəyə qədər yaxınlaşmalıdır. Deməli, quruluş uyğunluğuna görə molekul katalizatorun aktiv mərkəzləri üzərində tam otura bilməlidir. Bu nəzəriyyədə əsas fərziyyə reaksiyanın bütün komponentlərinin katalizatorun aktiv mərkəzlər qrupu üzərində tam oturmasıdır. Belə ki, katalizatorun yalnız bir atomu üzərində çoxatomlu molekulun adsorbsiyası tam ola bilməz. Qeyd edək ki, katalizatorun yalnız bir atomu üzərində çoxatomlu molekulun adsorbsiyası getsə belə həmin molekul katalitik reaksiya üçün tam aktivləşə bilməz. Katalizatorun qeyd edilən aktiv mərkəzlər qrupu multiplanet adlanırlıdır. Katalizatorun multiplanetə daxil olan atomlarının sayı 2 (dublet), 3 (triplet), 6 (sektet) ola bilər. Beləliklə, üzvi kimyada heterogen katalitik reaksiyaları tam şəkildə bu multiplanetlər və onların səthdə yerləşmə ardıcılığı vasitəsilə ifadə

etmək olar. Adsorbsiya olunan molekulların ölçüləri və fəza quruluşlarına uyğun olaraq multipletin daxilində katalizatorun atomları bir-birindən müəyyən məsafədə yerləşirlər. Bunun nəticəsində aktiv mərkəzin atomları ilə reaksiyaya girən maddənin indeks qrupunun atomları arasında kimyəvi əlaqənin yaranması mümkün olur. (Balandin katalitik reaksiyada iştirak edən atomlar qrupunu indeks qrupu adlandırmışdır).

Multipletlər içərisində daha tez-tez rast gəlinəni dublet tipidir. Balandinə görə katalitik aktivliyin daşıyıcısı kristallıq fazadır. Bununla belə defektli quruluşda mövcud ola biləcək rentgenamorf kristal qəlpələri də aktiv mərkəzlər qrupuna daxil ola bilər. Bu halda həmin rentgenamorf kristal qəlpələri multipletin yaranmasında zəruri rol oynayırlar. Şəkil IX.3.-də metal katalizatorun dublet aktiv mərkəzində spirtin (1) və alkanın (2) dehidrogenləşmə reaksiyalarının sadələşdirilmiş sxemləri təsvir edilmişdir

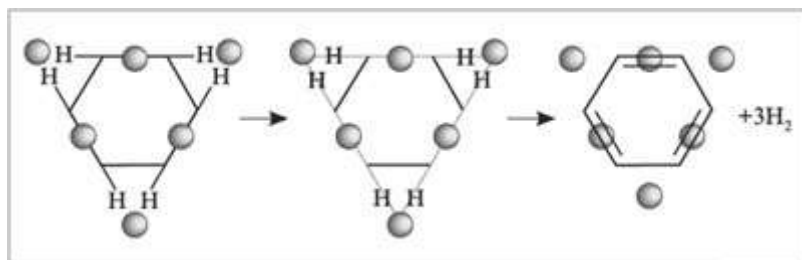


Şəkil IX.3. Dublet aktiv mərkəzdə katalitik təsirin sxemi
1 – RCH₂OH spirtinin dehidrogenləşməsi; 2 – RCH₂CH₃ alkanının dehidrogenləşməsi

Metal atomları – qara dairələr; İndeks qrupları – dördbucaqlı çərçivələr

Multiplet nəzəriyyə aromatik birləşmələrin və tsikloalkanların katalitik hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə reaksiyalarının mexanizmini vermişdir. Tsikllərin 6 üzvlü həlqələri VIII 6 qrupunun əksər metallarının (Pt, Ni, Pd) və onların ərintilərinin (Ni+Co, Ni+Fe) kristallıq tillərin sekstetləri ilə izomorfdur. Məlumdur ki, üzvi substratların altı üzvlü həlqələri katalizator səthinə nisbətə müstəvi orientasiyaya malikdirlər. Bu halda reaksiyaya girən molekulun demək olar ki, bütün atomları mahiyyətə indeks qrupunun

elementləri olurlar. Digər sözlə onların hamısı sekstet aktiv mərkəzlə kimyəvi kimyəvi əlaqələr yaradırlar (şəkil IX.4.).

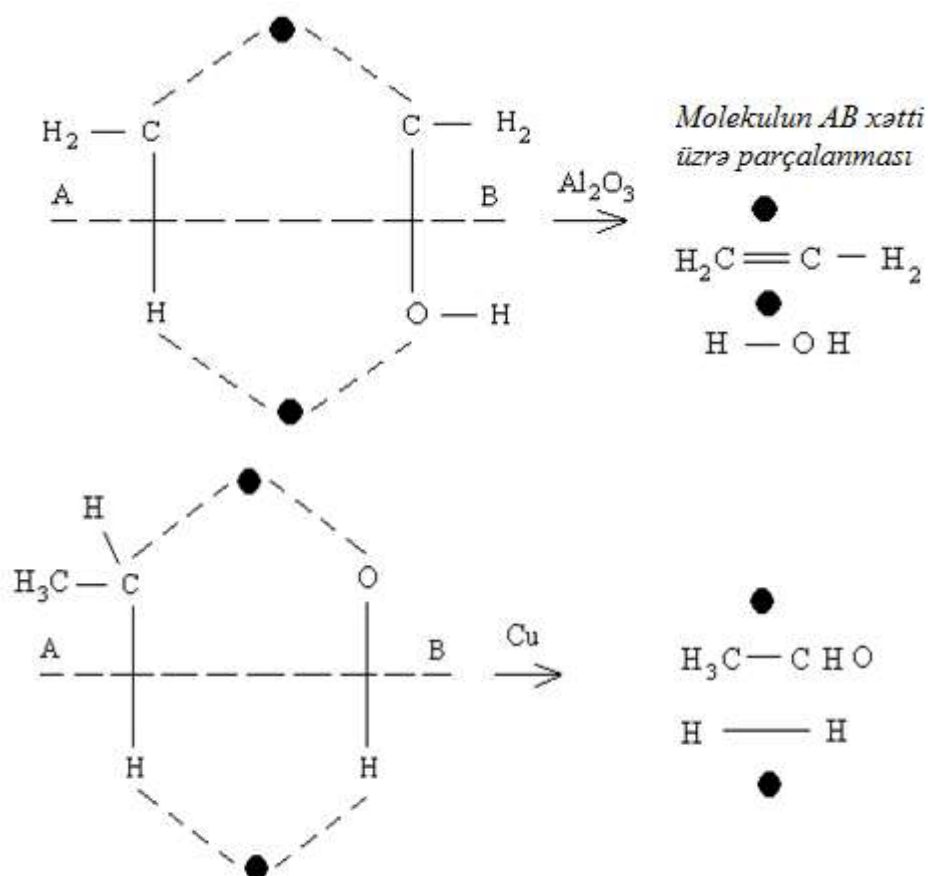


Şəkil IX.4. Tsikloheksanın sekstet aktiv mərkəz üzərində dehidrogenləşməsi

d-metalların sekstet aktiv mərkəzi üzərində tsikloheksanın dehidrogenləşməsi prosesinin əsas mərhələsi 6 hidrogen atomunun sinxron şəkildə, eyni vaxtda karbohidrogen molekulundan ayrılmasıdır. Məhz bu səbəbdən bu prosesin son məhsulu olan benzolun tərkibində bir arzuolunmaz qarışıq kimi aralıq dehidrogenləşmə məhsulları olan tsikloheksen və tsikloheksadien olmur. Xrom oksidi katalizatoru üzərində isə bu reaksiya dublet mexanizmi ilə gedir və bunun nəticəsində reaksiya məhsulları içərisində tsikloheksen və tsikloheksadien də olur.

Qeyd olunanlar bir daha göstərir ki, eyni bir maddənin müxtəlif təbiətli katalizatorlar

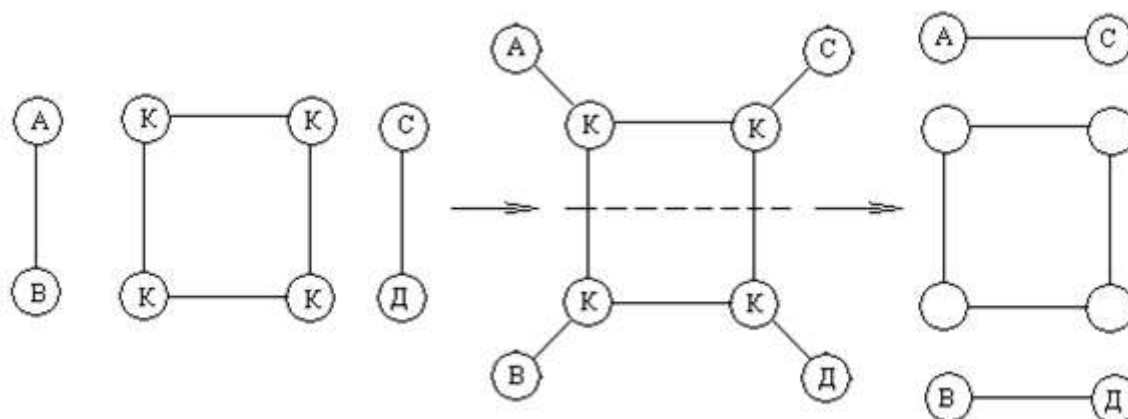
üzərində çevrilməsi zamanı tamamilə müxtəlif məhsulların alınması məhz katalitik aktın hansı multiplet üzərində reallaşması ilə əlaqədardır. Digər sözlə, katalizatorun səthində aktiv mərkəzlərin yerləşməsindən asılı olaraq eyni bir molekulun müxtəlif səthlərdə əmələ gətirdiyi sorbsiya kompleksləri müxtəlif konfigurasiyaya malik olurlar. Bunun nəticəsində eyni bir maddənin müxtəlif katalizatorlar üzərində çevrilmə məhsulları da müxtəlif olur. Buna misal olaraq etil spirtinin Al_2O_3 və Cu katalizatorları üzərində çevrilmə reaksiyalarını göstərmək olar. Aşağıdakı sxemlərdən göründüyü kimi Al_2O_3 katalizatoru üzərində etilen, Cu üzərində isə asetat aldehidi alınır.



Multiplet nəzəriyyə əsasən mürəkkəb molekulların iştirakı ilə gedən reaksiyaları izah edə bilər. O-B tipli reaksiyalar bu nəzəriyyə əsasında izah edilə bilmir.

$AB + CD \rightarrow AC + BD$

reaksiyasının kvadruplet mexanizmi üzrə reallaşma sxemi:



Multiplik nəzəriyyəsinə görə karbohidrogenlərin çevrilmə reaksiyalarında (xüsusən, tsiklik karbohidrogenlərin) metal səthində aktiv mərkəzi təşkil edən atomlar arasında məsafə elə olmalıdır ki, hidrogenlərin sekstet mərkəzlə qarşılıqlı təsiri asan olsun (0,25 – 0,28 nm). Pt, Ru, Rh, Pd, Ni, Fe və s. kimi

metallarda bu şərt ödənilir. Bu səbəbdən həmin metallar müxtəlif sinif üzvi birləşmələrin, o cümlədən heterotsiklik birləşmələrin çevrilməsində yüksək katalitik aktivlik göstərilir.

Multipletlik nəzəriyyəsində katalitik aktivliyin müşahidə olunması üçün həndəsi uyğunluq zəruri olsa da kifayət deyil. Məsələn, misdə atomlararası məsafə 0,256 nm-ə bərabərdir və o aktiv hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə katalizatorları olan Pt(0,277 nm) ilə Ni(0,249 nm) arasında yerləşir. Bu baxımdan mis də həmin reaksiyalarda aktiv olmalıdır, lakin bu təcrübədə müşahidə olunmur. Nəzəriyyədəki bu çatışmazlığı aradan qaldırmaq üçün Balandin energetik uyğunluq prinsipini irəli sürmüşdür.

Energetik uyğunluq. Hər hansı AB molekulunun atomları arasındakı əlaqə enerjisini həmin molekul qaz fazada və katalizatorun səthində A və B atomları ilə adsorbsiya olunmuş halda olduqda müqayisə edək. Balandin bununla əlaqədar enerqokimyəvi tənlik vermişdir.

$$AB + 2K = A[K] + B[K] + Q_{A,B,K} \quad (IX.13.)$$

$Q_{A,B,K}$ – adsorbsiya olunmuş AB molekulunda atomlar arasındakı əlaqəni qırmaq üçün sərf olunan enerjidir.

Aşağıdakı tənlikləri yazaq:

$$AB = A + B - Q_{AB} \quad \text{– AB molekulunda əlaqəni qırmaq üçün sərf olunan enerji}$$

$$A + K = A[K] + Q_{AK} \quad \text{– səthdə əmələ gələn A–K əlaqəsinin enerjisi}$$

$$B + K = B[K] + Q_{BK} \quad \text{– səthdə əmələ gələn B–K əlaqəsinin enerjisi}$$

Bu tənlikləri toplasaq:

$$AB + 2K = A[K] + B[K] - Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK} \quad (IX.14.)$$

(IX.13.) və (IX.14.) tənliklərindən:

$$Q_{A,B,K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}$$

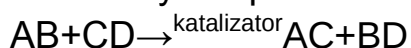
Beləliklə:

– Əgər $Q_{AB} > Q_{AK} + Q_{BK}$ olarsa AB molekulunu adsorbsiya olunduqda qaz halı ilə müqayisədə qarşılıqlı təsir nəticəsində katalizator üzərində onun atomları arasında əlaqə zəifləyir

– Əgər $Q_{AB} < Q_{AK} + Q_{BK}$ olarsa onda AB molekulunu adsorbsiya olunduqda A – B əlaqəsi tamamilə qırılır.

Bu tənliklər əsasında dublet reaksiyası üçün multiplet kompleksinin əmələgəlmə və parçalanma istiliklərini hesablamaq, reaksiyaya girən maddələrlə katalizator arasında energetik uyğunluq şərtini təyin etmək mümkündür.

Aşağıdakı sxem üzrə multiplət kompleksin əmələgəlmə istiliyinin ($Q_{ə.g}$) ifadəsini yazaq



$$Q_{ə.g.} = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (IX.15.)$$

Parçalanma istiliyi (Q_p):

$$Q_p = Q_{AC} + Q_{BD} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (IX.16.)$$

$Q_{ə.g.}$ və Q_p kəmiyyətləri aktivləşmə enerjiləri olmaqla reaksiyanın energetik səddinin hündürlüyünü müəyyən edirlər.

Əgər $Q_{ə.g.} < Q_p$ olarsa onda reaksiyanın limitləyici mərhələsi multiplət kompleksinin əmələ gəlməsi olacaqdır

Əgər $Q_{ə.g.} > Q_p$ olarsa onda reaksiyanın limitləyici mərhələsi multiplət kompleksinin parçalanması olacaqdır

Yuxarıda yazılan tənliklər əsasında Balandin aşağıdakı ifadələri vermişdir. $U = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ reaksiyanın istilik effekti

$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ əmələ gələn və parçalanan əlaqələrin enerjilərinin cəmidir

$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ katalizatorun adsorbsiya potensialı

Aktivləşmə enerjisinin minimum qiymətinə, katalizatorun maksimal aktivliyinə

$Q_{ə.g.} = Q_p$ şərti uyğun gəlir.

(IX.15.) və (IX.16.) tənliklərini toplasaq:

$$2Q = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = U \quad \text{buradan: } Q = U/2 \quad (IX.17.)$$

$Q_{ə.g.} = Q_p$ şərti daxilində (IX.15.) və (IX.16.) tənliklərinin sağ tərəflərinin bərabərliyindən:

$$2q = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = S \quad \text{buradan: } q = S/2 \quad (IX.18.)$$

Axırıncı ifadə göstərir ki, energetik uyğunluq prinsipinə görə endotermik reaksiya üçün katalizator seçərkən elə etmək lazımdır ki, katalizatorun adsorbsiya potensialı (q) imkan daxilində proses zamanı əmələ gələn və parçalanan əlaqələrin enerjiləri cəminin yarısına ($S/2$) yaxın olsun. Ən aktiv katalizator üçün (IX.17.5) şərti ödənilməlidir. Təbiidir ki, bu şərt ideal hal üçündür. Real halda isə ən optimal katalizatorun səthində $Q = U/2$ и $q = S/2$ şərtlərinə uyğun gələn sahələrin sayı maksimum olmalıdır.

(IX.15.) və (IX.16.) tənliklərinin müəyyən dərəcədə təqribi xarakter daşması onunla əlaqədardır ki, multiplətlik nəzəriyyəsindəki tənliklər əlaqələrin tam qırılmasını nəzərdə tutur, həqiqətdə isə həmin əlaqələr yalnız deformasiyaya

uğrayırlar. Bununla əlaqədar Balandin aralıq multiplet kompleksin əmələgəlmə və parçalanma istiliklərinin aktivləşmə enerjisindən asılılığını ifadə etmək üçün (IX.19.) formülünü təklif etmişdir:

$$E = -\frac{3}{4}Q \quad (\text{IX.19.})$$

– işarəsi reaksiyanın endotermiki olduğunu göstərir

E– aktivləşmə enerjisinin təcrübi təyin olunan qiymətidir

$\frac{3}{4}$ - göstərir ki, əlaqə tam qırılmaz, yalnız deformasiyaya məruz qalır.

Multipletlik nəzəriyyəsinin üstünlükləri

–Heterogen katalizdə, əsasən də heterolitik reaksiyalarda (hidrogenləşmə, dehidrogenləşmə, dehidratlaşma və s.) müşahidə olunan bir sıra təcrübi faktları

izah etməyə imkan vermişdir

–Bu nəzəriyyə bir sıra hallarda eyni tipli reaksiyalar üçün katalizatorların aktivliyini qiymətləndirməyə və öncəgörməyə, digər sözlə optimal katalizator seçməyə imkan verir.

Nöqsanları:

–Katalitik reaksiyanın aktivləşmə enerjisi multiplet kompleksin əmələgəlmə və parçalanma istiliyi arasındakı əlaqə nəzəri cəhətcə tam əsaslandırılmamışdır

–Aktivləşmə entropiyası nəzərə alınmamışdır

–Ekzotermik reaksiya halında aktivləşmə enerjisinin müəyyən oblastında energetik uyğunluq metodu tətbiq oluna bilmir

–Elektronların alınması və verilməsi ilə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında bu nəzəriyyə tətbiq oluna bilmir. Məsələ burasındadır ki, elektronların alınması və verilməsi səthin katalizator səthinin bir-birindən kifayət qədər aralı yerləşən aktiv mərkəzlərində də gedə bilər və bu həndəsi (quruluş) uyğunluğuna tabe ola bilməz

IX.11.8.Aktiv ansambllar nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyə 1939-cu ildə Kobozev tərəfindən irəli sürülmüşdür və onun təcrübi əsasını çoxlu sayda reaksiyaların tədqiqindən alınan nəticələr təşkil etmişdir. Bu reaksiyalara misal olaraq hidrogen peroksidin parçalanmasını, kükürd 4-oksidi oksidləşməsini, etilenin hidrogenləşməsini, inert alüminium və silisium oksidləri üzərinə çox az miqdarda (1%-dən az) hopdurulmuş metallar iştirakı ilə ammoniyakın sintezini və s. göstərmək olar. Ümumi əsaslarına aktiv ansambllar nəzəriyyəsi multipletlik nəzəriyyəsinə yaxındır.

Əgər multipletlik nəzəriyyəsi katalitik aktivliyi kristal quruluşla əlaqələndirirsə, aktiv ansamblar nəzəriyyəsinə görə aktivlik kristalın törəmələri ilə bağlıdır. Nəzəriyyənin əsas müddəsinə görə kataliz prosesi katalizatorun səthində aktiv ansamblar adlandırılan atomlar qrupu üzərində reallaşır. Müasir terminalogiyaya görə aktiv ansambl kiçik metal klasterləridir. Aktiv ansambl dedikdə mahiyyətə bir neçə atomdan ibarət qrup nəzərdə tutulur. Məsələn, n atom ansamblı dedikdə adsorbsiya qüvvələri vasitəsilə daşıyıcı sərhəddinə pərçimlənmiş atomlar qrupu nəzərdə tutulur. n -in qiyməti 1,2,3,4,..... və s. ola bilər. Kobozevin nəzəriyyəsi əsasən adsorbsion katalizatorlara aid edilir. Bu katalizatorları hazırladıqda aktiv komponent adsorbsiya yolu ilə qeyri aktiv daşıyıcının üzərinə hopdurulur. Kobozev tədqiqatları nəticəsində müəyyən etmişdir ki, aktiv ansambl yaranması üçün atomların zəruri olan miqdarı prosesin mexanizmi və çevrilməyə məruz qalan kimyəvi əlaqənin tipi ilə təyin edilir. Ümumiyyətlə götürdükdə aktiv ansamllar nəzəriyyəsi üç əsas müddəə şəklində ifadə oluna bilər.

1. Katalitik aktivliyin daşıyıcısı katalizatorun kristala qədərki atomar fazasıdır; daşıyıcının səthi inert astar rolunu oynayır
2. Hər bir proses üçün aktiv mərkəz rolunu müəyyən saydan ibarət atom qruplaşması (ansambl) oynayır
3. Yerdəyişmə nəticəsində eyni zonaya düşmüş katalizator atomları potensial çuxura daxil olaraq n -atom ansamblı yaradırlar

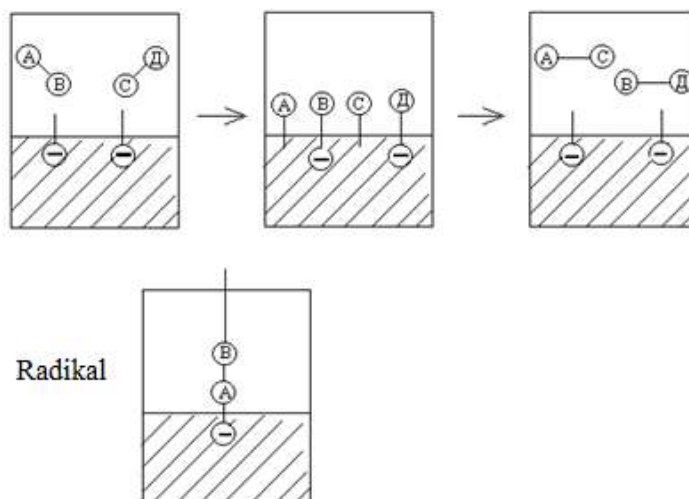
Nəzəriyyənin çatışmazlıqları:

1. Nəzəriyyə kristallik katalizatorlara tətbiq oluna bilmir. Belə ki, bu nəzəriyyə əsasında hesablanmış aktivlik təcrübi yolla alınmış qiymətlərdən qat-qat aşağı olur
2. Nəzəriyyə katalitik proseslərin mexanizmini izah edə bilmir

IX.11.9. Yarımkəçiricilərdə xemosorbsiyanın və katalizin elektron mexanizmi

Bu nəzəriyyəyə görə çoxlu sayda cütləşməmiş elektronlara malik olan metallar effektiv katalizator kimi istifadə oluna bilərlər. Məlumdur ki, bunlar keçid metalları və ya d -elementləridir. Məsələn: $Ni... 3d^8 4s^2$
 $4d$ və $5d$ elementləri, Pt metalları $V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag$

Elektronun xarici d orbitindən daxili s orbitinə keçidi nəticəsində yeni valentliklər yaranır və elektronların hərəkəti müşahidə olunur. Reaksiyaya girən maddələrin molekulları bu elektronlarla qarşılıqlı təsirdə olur və bir sıra hallarda bu qarşılıqlı təsir nəticəsində radikallar əmələ gəlir. Bi sıra proseslərin əsas mərhələsi elektronun katalizatorndan reaksiyaya girən maddəyə keçməsidir (sxem aşağıda)



Bu nəzəri təsəvvürlərə görə yarımkəçirici səthinin katalitik təsiri səthdə xemosorbsiya olunmuş molekulların elektronlarla və bərk maddənin sərbəst orbitalları ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Səthin sərbəst elektronları və orbitalları aktiv mərkəzlər rolunu oynayır və onlar üzərində reaksiyaya girən atomların və ya molekulların xemosorbsiyası baş verir. Sonrakı mərhələdə xemosorbsiya olunmuş atomlar və ya molekullar bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu nəzəriyyəyə görə xemosorbsiya olunmuş hissəciklər yarımkəçiricinin səthi ilə müxtəlif təbiətli əlaqələr əmələ gətirə bilirlər: donor və akseptor əlaqələr. Bunlar öz növbəsində ion və kovalent xarakterə malik ola bilərlər. Qeyd etmək lazımdır ki, donor və ya akseptor əlaqə terminləri adsorbsiya olunmuş atoma aiddir. Akseptor əlaqə başqa formada n-əlaqə, donor əlaqə isə p-əlaqə adlanır.

Nəzəriyyənin əhəmiyyəti.

1. Katalitik aktivlik bilavasitə katalizatorun səthindəki sərbəst valentliklərlə, digər sözlə,

səthdəki sərbəst elektronların və ya orbitalların qatılıqları ilə əlaqələndirilmişdir.

2.Yarımkeçirici katalizatorun aktivliyi ilə fiziki xassələri arasında əlaqə yaratmışdır.

3.Bir-birindən katalizatorla əlaqələrinin təbiətinə görə fərqlənən xemosorbsiya formalarının mövcud ola bilməsi əsaslandırılmışdır.

4. Katalizatorun tərkibinə müvafiq maddələr əlavə etməklə və reaksiyanın şəraitini dəyişdirməklə katalitik prosesi idarə etməyin mümkünlüyünü əsaslandırılmışdır.

Nəzəriyyənin çatışmazlıqları.

1.Adsorbatın və yarımkeçiricinin ionları quruluşa malik olmayan nöqtəvi ionlar kimi qəbul

edilmişdir.

2.Nəzəriyyədə əsas diqqət bərk katalizatorun kolliqativ xassələrinə - elektronlara və

orbitallara verilmişdir.

3.Nəzəriyyənin əsas nöqsanı ondan ibarətdir ki, yarımkeçiricinin səthi xassələri onun

fiziki xassələri ilə tutuşdurulur. Məlumdur ki, bu iki xassə arasında bilavasitə əlaqə

yoxdur və onların hər ikisi kimyəvi tərkibdən və quruluşdan asılıdır.

IX.11.10.İfrat doyma nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyə katalizatorun, və ya daşıyıcının seçilməsində əsas meyar kimi aktiv səthin xüsusi xassələrindən istifadə edir. Bunlar üçün ümumi hal izafi sərbəst enerjiyə malik olan termodinamiki davamsız hallardır: ansamblar, qəfəs defektləri, potensial çuxurlar və s. Sistemin verilən haldan davamlı hala keçməsi zamanı ifrat doyma kimi qəbul edilir və o izafi sərbəst enerjinin ölçüsü kimi istifadə edilir. İzafi sərbəst enerjinin özünün katalizdə bilavasitə rolu olmasa da bu enerji katalitik xassələrə malik olan ayrı-ayrı qurumların əmələ gəlməsinə zəmin yaradır.

İfrat doymanın üç tipi vardır:

1.yüksək xüsusi səthlərin yaranması ilə əlaqədar olan dispersion ifrat doymalar

2.davamsız fazaların alınması və ya başa çatmamış faza keçidlərinin mövcudluğu ilə

əlaqədar olan faza ifrat doymaları

3.qeyri adi kimyəvi tərkibə malik (məsələn, tərkibində hər hansı aşqarın pərçimləndiyi tərkib) alındığı şəraitdə yaranan kimyəvi ifrat doymalar

Bu nəzəriyyəyə görə aktiv quruluşlar almaq üçün katalizator hazırlanması termodinamiki tarazlıqdan çox uzaq şəraitlərdə aparılmalıdır. Belə şəraitlərdə mükəmməl olmayan defektli quruluşlar alınır və onlar kifayət qədər izafi sərbəst enerjiyə malik olurlar. Bu nəzəriyyəyə görə aktiv katalizatorun hazırlanma şərtləri aşağıdakı kimi olmalıdır:

–Katalizatorun hazırlanma prosesi sürətlə aparılmalıdır. Belə şəraitdə tarazlıqda

olmayan halların əmələgəlmə ehtimalı çox böyük olur

–Endotermik proseslərdə katalizatorun hazırlanması temperaturu sürətlə qaldırmaq şərtlə maksimal yüksək temperatur oblastında (komponentlərin ərilyərək bir-birinə yapışmasına qədər) aparılmalıdır

–Əgər katalizatorun hazırlanma prosesi çox mərhələlidirsə onda hər mərhələni elə aparmaq lazımdır ki, son nəticədə katalizator yüksək ifrat doymuşluğa malik olsun

Nəzəriyyənin üstünlükləri

1.İlk dəfə olaraq səthin sərbəst enerjisi ilə onun aktivliyi arasındakı əlaqənin miqdarı

təsviri, əsaslandırılması verilmişdir

2.Nəzəriyyə praktiki olaraq aktiv katalizator hazırlama yollarını göstərmişdir

Nəzəriyyənin çatışmazlıqları

1.Katalizatorun aktiv mərkəzlərinin quruluşu haqda təsəvvürlər yoxdur

2.Alınmış ifrat doymaların stabilliyi məsələsi araşdırılmamışdır

3.bir sıra hallarda katalizatorun aktivliyi onun hazırlanma üsullarından asılı olmur və aktivlik katalizatorun işlənilib-hazırlanması (məsələn, termiki emal) və istismarı prosesində formalaşır

IX.11.11.Q.K.Boreskovun kimyəvi nəzəriyyəsi

Nəzəriyyənin əsas müddəaları

1.Heterogen katalizdə reaksiyanın sürətinin dəyişməsi reaksiyaya girən maddələrin katalizatorla aralıq səthi qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir

2.Katalitik aktivlik kristallik bərk maddələrin səthinə xas olub, səthin xüsusi halı ilə bağlı deyildir. Buradan belə çıxmır ki, yalnız kristallar katalitik aktivliyə malik ola bilərlər. Heterogen katalizdə amorf katalizatorlardan da (alümosilikatlar, slikagel və s.) istifadə edilir

3.Sabit tərkibli katalizatorların xüsusi katalitik aktivliyi (vahid səthin aktivliyi) təqribən eynidir. Xüsusi katalitik aktivliyi müəyyənləşdirən əsas faktor katalizatorun kimyəvi tərkibi və kimyəvi quruluşudur

4.katalizatorun ümumi aktivliyinin yüksəldilməsi birbaşa onun işçi səthinin artırılması ilə bağlıdır

Bu qeyd olunanlar ümumilikdə “Boreskov qaydası”nda öz əksini tapmışdır.Bu qaydaya görə “Xüsusi katalitik aktivlik səthin halından az asılı olub əsasən katalizatorun kimyəvi tərkibi və onun kimyəvi quruluşu ilə bağlıdır.”

Əksər hallarda heterogen katalizdə reaksiyanın sürətlənməsi onunla əlaqədardır ki, reaksiyanın katalizator iştirakı ilə reallaşan yolunda bütün mərhələlərin aktivləşmə enerjiləri katalizatorsuz yolundakı müvafiq mərhələlərin aktivləşmə enerjilərindən azdır. Buna görə də əksər hallarda bərk katalizatorların aktivliyi onların işçi səthi ilə mütənasibdir və bu asılılıq aşağıdakı kimi ifadə olunur

$$A = a_{xüs.} \cdot S$$

A – ümumi katalitik aktivlik

$a_{xüs}$ – xüsusi katalitik aktivlik

S – katalizatorun işçi səthidir

Bu nəzəriyyənin əsas üstünlükləri aşağıdakılardır.

1.Əgər hesab edilsə ki, xüsusi aktivliyi təyin edən əsas faktor kimyəvi tərkibidir, onda o elementin Mendeleyev cədvəlindəki vəziyyəti ilə müvafiq katalizatorun aktivliyi arasında əlaqəni müəyyən etmək mümkündür.

2.Xüsusi katalitik aktivliyin katalizatorun hazırlanma üsulundan asılı olmadığı təcrübədə təsdiq olunur

IX.11.12.Heterogen katalizin sənayedə tətbiqi

Hidrogenləşmə. Bu proses neft emalı sənayesinin bir sıra mərhələsində və həmçinin kömürdən maye yanacaq alınma prosesində (Berqius prosesi) istifadə edilir. Berqius prosesi İkinci dünya müharibəsində Almaniya aviabenzin və mühərrik yağı alınması prosesində tətbiq edilmişdir. Bu prosesdə daş kömür hidrogen iştirakında təzyiq altında qızdırılır. Burada katalizator kimi dəmir oksiddən və həmçinin qalay və molibden əsaslı katalizatorlardan istifadə edilir. Bu sahədə ikinci hesab edilən iki mərhələdən ibarət olan proses Fişer-Tropşa prosesidir. Bu prosesdə əvvəlcə kömürün su buxarı və oksigenlə qazlaşdırılmasından hidrogendən və karbon

oksidlərindən ibarət olan qaz qarışığı alınır. Sonra nikel və kobalt tərkibli katalizatorlar üzərində bu qarışıqdan maye yanacaq alınır. Dəmir katalizatoru üzərində azotun hidrogenləşdirilməsi yolu ilə ammoniyakın alınması da bu sahədə əsas proseslərdəndir.

Turşu katalizi. Neftin krekinqi prosesində tətbiq olunan alümosilikat katalizatorlarının aktivliyi onların səthində Brensted və Lüs turşularının mövcudluğu ilə əlaqədardır. Turşu katalizatorları neft emalında – krekinq, alkilləşmə, karbohidrogenlərin polimerləşmə və izomerləşmə proseslərində geniş tətbiq olunurlar. Turşu katalizinin sənayedə əsas tətbiq sahələrindən biri izobutilenə və ya izoamilenə spirtlərin birləşdirilməsi yolu ilə etilləşdirilmiş yanacaqların alınmasıdır.

Bitgi yağının hidrogenləşdirilməsi. Bu sahədə mövcud olan proseslər bitgi yağlarının marqarinə, kulinar piyə və digər qida məhsullarına qismən hidrogenləşdirilməsidir. Alınan məhsulların bərklikliyi hidrogenləşmə dərəcəsindən asılıdır. Hidrogenləşmə prosesi hidrogen atmosferində nikel katalizatoru üzərində aparılır.

Dehidrogenləşdirmə. Bu sahədə mövcud olan əsas proseslərdən biri kimi dəmir oksidi tərkibli katalizator üzərində etil benzolun çox əhəmiyyətli monomer hesab edilən stirlə qədər dehidrogenləşdirilməsidir. Bundan əlavə sənaye səviyyəsində propanın, butanın və digər alkanların dehidrogenləşdirilməsi həyata keçirilir. Məsələn, alyümoxrom katalizatoru üzərində butanın dehidrogenləşdirilməsindən butenlər və butadien kimi qiymətli məhsullar alınır.

Əsasi kataliz. Bu sahədə çoxdan tətbiq olunan katalizatorlardan biri sabun alınması məqsədilə yağların hidrolizi və ya sabunlaşması proseslərində tətbiq edilən natrium hidroksiddir. Poliuretan plastiklərin və penoplastların alınması da əsasi katalizin tətbiqi ilə həyata keçirilir.

İkiqat təsirli katalizatorlar. Bu tip katalizatorlar iki tip reaksiyanı sürətləndirə bilirlər. Bu katalizatorların tətbiqi zamanı müəyyən təbiətli aktiv mərkəzlər üzərində alınmış aralıq məhsullar həmin katalizatorun başqa təbiətli aktiv mərkəzləri üzərində son məhsula çevrilirlər. Neft emalında, məsələn naftanın benzinə çevrilməsində tətbiq edilən hopdurulmuş yüksəkdispersli platin katalizatoru ikiqat təsirli katalizatorudur.

Katalitik polimerləşmə. Olefinlərin katalitik polimerləşməsi ilə quruluşca nizamlı quruluşa malik polimerlərin alınması kataliz sahəsində mühüm bir dövrü əhatə edir. Bu katalizatorlar Siqler tərəfindən təklif olunmuşdur. Bu sahədə istifadə olunan klassik katalizator kimi heptan mühitində $TiCl_4$ ilə $Al(C_2H_5)_3$ birləşmələrinin qarşılıqlı təsirindən çöküntünü göstərmək olar. Çox

böyük aktivliyə malikmolan bu sistem üzərində adi temperatur və təzyiqdə propilenin katalitik polimerləşməsi reallaşır.

Katalitik oksidləşmə. Bir sıra hallarda tam oksidləşmənin aparılması tələb olunur. Bunlara misal olaraq CO-nun və avtomobillərin işlənmiş qazlarının tərkibindəki havanı çirkləndirən karbohidrogenlərin tam oksidləşdirilməsini göstərmək olar. Digər hallarda isə oksidləşmənin natamam aparılması tələb olunur. Bunlara misal olaraq sənayedə karbohidrogenlərin qismən oksidləşdirilərək tərkiblərində -CHO, -COOH, CO, -CN kimi qruplar saxlayan qiymətli aralıq məhsullara çevrilməsini göstərmək olar.

X. ELEKTROKİMYA

X.1.Əsas anlayışlar. Faradey qanunları

Fiziki kimyanın bu bəhsi kimyəvi enerji ilə elektrik enerjisinin bir-birinə qarşılıqlı çevrilmə qanunauyğunluqlarını öyrənir. Bu bəhsdə həmçinin elektrod proseslərinin termodinamikası və kinetikası, elektrolit məhlullarının xassələri tədqiq edilir.

Enerjinin elektrik və kimyəvi formalarının bir – birinə qarşılıqlı çevrilməsi elektrokimyəvi sistemlərdə baş verir. Elektrik və kimyəvi enerji formalarının bir – birinə çevrilmə prosesinin istiqamətindən asılı olaraq iki tip elektrokimyəvi sistem mövcuddur.

a) Elektroliz prosesi zamanı xarici elektrik enerjisi mənbəyinin hesabına sistemdə kimyəvi çevrilmələr reallaşır.

b) Elektrik enerjisinin kimyəvi mənbəyində - qalvanik elementdə kimyəvi prosesin enerjisi elektrik enerjisinə çevrilir.

Elektrokimyada reduksiya olunma prosesləri katod reaksiyaları, oksidləşmə prosesləri isə anod reduksiya adlanır. Buna uyğun olaraq müvafiq elektrodlar katod və anod adlanırlar.

Elektrolit dedikdə özünü 2-ci növ naqıl kimi aparan təmiz maddələr və məhlullar nəzərdə tutulur. Elektrolit məhlullarından elektrik cərəyanı keçən zaman elektrodlarda ionların çevrilməsi baş verir. Məlumdur ki, katodda elektronlar elektroddan məhluldakı hissəciyə keçir, anodda isə əksinə. Bu cür reaksiyalar ilkin reaksiyalar adlanır.



Əgər ilkin elektrokimyəvi reaksiya nəticəsində alınmış maddələr bir-biri ilə reaksiyaya girirsə, onda bu cür reaksiyalar ikili reaksiyalar adlanır.

Elektrokimyəvi sistemlərdən sabit elektrik cərəyanı keçdikdə qeyd edildiyi kimi elektrokimyəvi reaksiyalar baş verir. Elektrik enerjisinin miqdarı ilə reaksiyaya girən maddələrin miqdarı arasında asılılıqlar Faradey qanunları ilə ifadə olunurlar.

I qanun. Elektrik cərəyanının təsiri ilə kimyəvi çevrilməyə məruz qalan maddənin miqdarı m , sistemdən keçən elektrik enerjisinin miqdarı q ilə mütənasibdir.

$$m = k_e \cdot q$$

k_e elektrokimyəvi ekvivalent adlanır və o qiymətcə sistemdən vahid elektrik miqdarı ($qr./K\ell$; $qr/A \cdot s$) keçdikdə reaksiyaya girən maddə miqdarına bərabərdir.

II qanun. Müxtəlif elektrolitlərdən eyni miqdar elektrik cərəyanı keçdikdə elektrod reaksiyalarında iştirak edən maddələrin miqdarı onların ekvivalent kütlələri ilə mütənasibdir.

$$m_1 : m_2 : m_3 = \mu_{ekv1} : \mu_{ekv2} : \mu_{ekv3}$$

İkinci qanundan göründüyü kimi istənilən maddənin 1 mol – ekv. miqdarının elektrokimyəvi çevrilməsi üçün eyni miqdar elektrik enerjisi tələb olunur. Bu enerji miqdarı F ilə işarə olunur və Faradey ədədi adlanır. Bu ədəd $96485 K\ell / mol$ - ekv-ə və ya $26,8 A \cdot s/mol$ – ekv-ə bərabərdir.

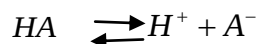
Faradeyin hər iki qanununu birləşdirən tənlik:

$$m = MIt (zF)$$

M – maddənin molekulyar kütləsi I - cərəyanın gücü, t - prosesin müddəti, z - elektrokimyəvi reaksiyada iştirak edən elektronların sayıdır.

X.2. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin əsasları

Məhlulların kolliqativ xassələri öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, elektrolit məhlulları üçün aparılan ölçmələr (məsələn, qatılığın təyin edilməsi) qeyri-elektrolit məhlulları üçün aparılan ölçmələrdən fərqlənirlər. Elektrolit məhlullarında müşahidə edilən bu anomallığı Arrenius özünün elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsində əsaslandırırmışdır. Bu nəzəriyyəyə görə:



prosesi baş verirsə, dissosiasiya sabiti:

$$K_d = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (X. 1)$$

kimi ifadə olunur. Bu halda elektrolitin ionlara dissosiasiya dərəcəsi aşağıdakı nisbət formasında müəyyənləşdirilir.

$$\alpha = \frac{\text{dissosiasiya olunan molekulların sayı}}{\text{umumi molekulların sayı}}$$

Arrenius göstərmişdir ki: $0 \leq \alpha \leq 1$

Tutaq ki, elektrolit məhlulunda N sayda molekul vardır. Əgər bu elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi α -sa, onda dissosiasiya olunmuş molekulların sayı αN , dissosiasiya olunmamış molekulların sayı $(1-\alpha)N$ olacaqdır. Əgər hər molekulun dissosiasiyası zamanı n sayda hissəcik yaranırsa, onda dissosiasiya nəticəsində yaranan ionların sayı $\alpha N n$ olacaqdır. Bu sistemdə hissəciklərin ümumi sayı:

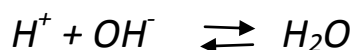
$$\alpha N n + (1-\alpha)N = N[1 + \alpha(n-1)]$$

Göstərilən məhlul üçün izotonik əmsalın qiyməti:

$$i = \frac{N[1 + \alpha(n-1)]}{N} = 1 + \alpha(n-1) \quad (\text{X. 2})$$

Binar elektrolit üçün $n = 2$ olduğundan, $i = 1 + \alpha$ qiyməti alır.

Məhz bu nəzəriyyənin əsasında göstərildi ki, ayrı-ayrı güclü turşu və əsasların neytrallaşma istilikləri bir-birinə çox yaxın olmalıdırlar. Çünki bütün bu hallarda ayrılan istiliyə səbəb faktiki olaraq



reaksiyasıdır.

Elektrolitlərin gücünü adətən, dissosiasiya dərəcəsinə görə qiymətləndirirlər. Eyni qatılıqlı elektrolitlər üçün: $\alpha < 2\%$ - zəif elektrolitlər (CH_3COOH , NH_4OH); $2 < \alpha < 30\%$ orta güclü elektrolitlər ($Ca(OH)_2$, H_3PO_4); $\alpha > 30\%$ qüvvətli elektrolitlər (HCl , $NaOH$, $NaCl$) hesab edilir.

Dissosiasiya dərəcəsi α – ın qiymətinə görə elektrolitin gücü haqda mühakimə yürütmək o qədər də dəqiq deyil, çünki α bir çox parametrlərdən, o cümlədən qatılıqlardan asılıdır. Ona görə də çox vaxt dissosiasiya (və ya ionlaşma) sabiti K_{dis} kəmiyyətindən istifadə edərək elektrolitin gücünü qiymətləndirirlər:

$K > 10^{-2}$ -güclü elektrolitlər, $K = 10^{-2} - 10^{-4}$ -orta güclü elektrolitlər, $K = 10^{-5} - 10^{-9}$ -zəif elektrolitlər, $K < 10^{-9}$ -çox zəif elektrolitlər.

ARRENIUS NƏZƏRİYYƏSİNİN ƏSAS NÖQSANLARI

1. Bu nəzəriyyə dissosiasiya prosesinin səbəblərini açmadı. Məsələ burasındadır ki, (+) və (-) yüklü ionlar Arreniusun göstərdiyi kimi bərk maddə məhlulda keçəndə yaranmırlar. Onlar artıq elektrolitin ion qəfəsində mövcuddurlar. Onların məhlulda keçməsi zamanı solvatlaşma (həllədiçi su olduqda, hidratlaşma) prosesi nəticəsində enerjisi ayrılır.
 2. Arrenius göstərmişdir ki, ionların məhlulda vəziyyəti onların qaz halındakı vəziyyəti ilə oxşardır. Sonrakı tədqiqatlar isə sübut etdi ki, məhlulda hər bir ion ətrafında əks yüklü ionlardan ibarət olan və ion atmosferi adlanan sistem yaranır.
 3. Arreniusa görə elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi hissəciklərin sayı ilə mütənasib olub, α -nın qiymətləndirilməsi üçün meyar hesab edilə bilər. Sonradan məlum edildi ki, məhlulun qatılığı artdıqca, istər ionların bir-biri ilə, istərsə də ionlarla həllədiçi molekulaları arasında qarşılıqlı təsir artdığından elektrik keçiriciliyinin ölçülmüş qiyməti α -nın dəqiq müəyyənləşdirilməsində istifadə edilə bilməz.
 4. Arrenius göstərmişdir ki, $0 \leq \alpha \leq 1$ qiyməti α -nın təyin edilmə metodundan asılı deyil. Lakin sonrakı tədqiqatlar müəyyənləşdirmişdir ki, qatılıq artdıqca α -nın elektrik keçiriciliyi metodu vasitəsilə müəyyən edilən qiyməti onun krioskopiya, ebulioskopiya və osmos təzyiqi metodları ilə müəyyən edilən qiymətindən fərqlənir və qatılığın qiyməti artdıqca bu fərqlənin qiyməti də artır.
 5. Arrenius nəzəriyyəsinə görə qatılığın qiymətinin dəyişməsi ilə (VIII.1) tənliyi ilə müəyyən edilən K -nın da qiyməti dəyişməlidir, yəni o sabit deyil.
 6. Müasir tədqiqatlara görə güclü elektrolitlərin hətta ən qatı məhlullarında belə neytral, yəni dissosiasiya olunmamış molekulaları müəyyən etmək mümkün olmamışdır ki, bu da Arrenius nəzəriyyəsi ilə ziddiyyət təşkil edir.
- Bütün bunlar göstərir ki, Arrenius nəzəriyyəsi yalnız zəif elektrolitlərin çox duru (yəni ionların praktiki olaraq bir-birilə qarşılıqlı təsiri olmayan) məhlullarına tətbiq edilə bilər.

X.3. İonlararası qarşılıqlı təsir. Debay-Hückel nəzəriyyəsinin əsas müddəaları.

Arrenius nəzəriyyəsinin yuxarıda qeyd etdiyimiz nöqsanları sonradan təcrübi nəticələri izah etməyə imkan verən nəzəriyyələrin yaranmasını zəruri etdi. İlkin olaraq belə bir hipotez verildi ki, güclü elektrolitlər məhlulda tam

dissosiasiya edirlər. İonlar arasında qarşılıqlı təsiri xarakterizə etmək üçün Lüs fiziki kimyaya aktivlik anlayışını daxil etmişdir.

$$a = fC \quad (\text{X. 3})$$

a - aktivlik; f -aktivlik əmsalı; C -qatılıqdır.

Təcrübələrdə adətən, ayrı-ayrı ionlara aid olan a_+ və a_- yox, orta $a_{\pm}$ aktivliyini təyin edirlər. Çünki elə bir məhlul hazırlamaq mümkün deyil ki, o məhlulda yalnız eyni adlı ionlar mövcud olsun.

Əgər elektrolitik dissosiasiya zamanı ν_+ sayda kation, ν_- - sayda anion alınmışdırsa, onda:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (\text{X. 4})$$

Binar elektrolit üçün:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \quad (\text{X. 4a})$$

Anoloji olaraq, aktivlik əmsallarının qiyməti müəyyənləşdirilir. Dedeiklərimizdən aydın olur ki: $(a \rightarrow C)_{C \rightarrow 0}$ $(f \rightarrow 1)_{C \rightarrow 0}$

Məhlulların qatılığının müxtəlif ifadə formalarından asılı olaraq aktivlik əmsalının müxtəlif ifadələrindən istifadə edilir.

f_c - molyar aktivlik əmsalı;

f_m - molyal aktivlik əmsalı;

f_x - mol payı ilə ifadə olunan aktivlik əmsalı;

Təbiidir ki, sonsuz durulaşmada: $f_c = f_m = f_x$

Elektrolit məhlulları üçün verilmiş nəzəriyyələr arasında daha çox qəbul ediləni Debay və Hükkelin güclü elektrolitlərin elektrostatik nəzəriyyəsidir.

Məhlulun ion qüvvəsi. İon qüvvəsi qaydası (Lüs və Rendalın ion qüvvəsi qanunu).

Güclü elektrolitlərin məhlullarının qatılıqlarını tək aktivliklə yox, həm də ion qüvvəsi ilə xarakterizə etmək olar. Aktivlik (a) məhlulda yalnız bir elektrolitin qatılığını xarakterizə edir. Lakin ion qüvvəsi vasitəsilə yalnız bir deyil, bir neçə elektrolitin də qatılığını ifadə etmək mümkündür. Beləliklə ion qüvvəsi məhlulda bütün elektrolitlərinin qatılığını ifadə etməklə bərabər həm də ionlar arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə alır.

Məhlulun ion qüvvəsi. Bu kəmiyyət I ilə işarə edilir və qatılıq vahidinə malikdir:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (X.5)$$

$m_i = v_i m$ i ionunun molyal qatılığıdır,

$z_i - i$ ionunun yüküdür

Misal: Verilmiş məhlulda 1000 qr. suda 0,001 mol H_2SO_4 və 0,002 mol $MgSO_4$ varsa məhlulun ion qüvvəsi nəyə bərabərdir.

$$I = \frac{1}{2} (2m_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + m_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2 + m_{Mg^{2+}} \cdot Z_{Mg^{2+}}^2 + m_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2) =$$

$$\frac{1}{2} (2 \cdot 0,001^2 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,01$$

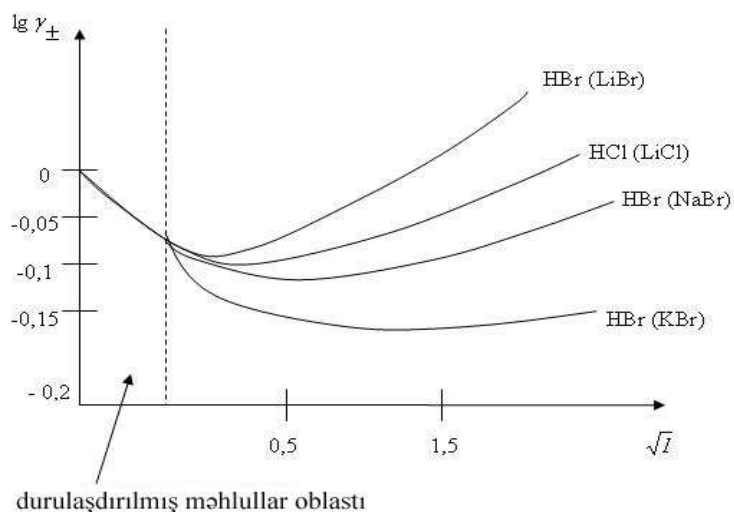
Orta aktivlik əmsalı $\gamma_{\pm}$ ilə işarə edilir və o kəmiyyət məhlulun ion qüvvəsindən aslıdır. Bu asılılıq ion qüvvəsi qaydası (və ya Lüs və Rendalın ion qüvvəsi qanunu) ilə ifadə olunur. Bu qanuna görə ionların aktivlik əmsalı məhlulda olan konkret ion növündən asılı olmayıb məhlulun ion qüvvəsi I ilə təyin edilir. Bu empirik qayda 0,01 mol/kq qatılığa qədər tam ciddi şəkildə, 0,1 mol/kq qatılığa qədər təxminən ödənilir (şəkil 1).

0,01 -0,1 mol/kq qatılıqlar oblastında aşağıdakı qanunauyğunluqlar mövcuddur:

1. $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{I}$ asılılığı xətti xarakter daşıyır, çünki $\gamma_{\pm}$ yalnız I -dən asılı olub, ionun təbiətindən asılı deyil;
2. Eyni valentlik tipinə aid olan birləşmələr üçün $\gamma_{\pm}$ eynidir, çünki kiçik qatılıqlar oblastında $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{I}$ düz xətlərinin mailiyi (bucağın tangensi) bir-birinə bərabərdir (şəkil 1).

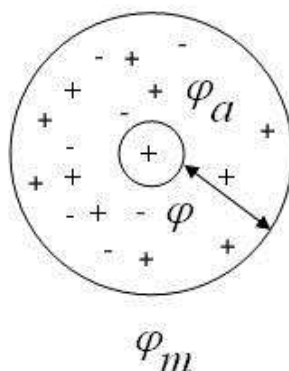
1923-cü ildə Debay və Hükkel güclü elektrolit məhlullarının elektrostatik nəzəriyyəsini vermişlər. Bu nəzəriyyə yalnız güclü elektrolitlərin durulaşdırılmış məhlullarına aiddir və onun əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. İonlar arasındakı məsafə ilə müqayisədə həmin ionların öz ölçüləri nəzərə alınmaya bilər, çünki müvafiq məhlullar durulaşdırılmış haldadır.
2. İonlar arasında yalnız kulon qarşılıqlı təsiri nəzərə alınır, digər qarşılıqlı təsir formaları (ion-dipol qarşılıqlı təsiri, hidrogen rabitəsi hesabına assosiatların yaranması və s.) nəzərə alınmır.



Şəkil X.1. 25⁰C-də qələvi metalların hallogenidlərinin məhlullarında HCl və HBr –un orta aktivlik əmsalları

3. İonlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir mərkəzi ionla onun ion atmosferi arasındakı qarşılıqlı təsir kimi qəbul edilir.
4. Kulon qarşılıqlı təsiri nəticəsində ionlar məhlulda nizamlı yerləşirlər, məhlul isə qeyri idealdır.



Şəkil X.2. Müsbət ion ətrafında yaranmış ion atmosferi

Mərkəzi ion adlanan hər hansı bir ionun yaxın əhatəsində digər ionların yuvarlaşmış şəkildə paylanması nəticəsində həmin ion ətrafında bir növ ion atmosferi yaranır. İon atmosferi iki faktorun – ionları nizamlamağa çalışan elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin və onların xalotikliyi artırən istilik hərəkətinin birgə təsirləri nəticəsində yaranır.

Xarici elektrik sahəsinin təsiri olmadıqda ion atmosferi küre simmetriyasına malik olur. Onun yükü qiymətcə mərkəzi ionun yükünə bərabər olub, işarəsi isə əksdir. Mərkəzi iondan uzaqlaşdıqca ion atmosferinin sıxlığı azalır. İon atmosferi aşağıdakı parametrlərlə xarakterizə olunur.

1) İon atmosferinin potensialı. Hər hansı bir ion ətrafında elektrik sahəsinin potensialı φ_m mərkəzi ionun potensialı (φ) ilə ion atmosferinin potensialının (φ_a) cəmindən ibarətdir.

$$\varphi_m = \varphi + \varphi_a$$

Elektrolit məhlulu neytral olduğundan ion ətrafında elektrik sahəsinin potensialı sıfıra bərabər olmalıdır.

$$\varphi_m = \varphi + \varphi_a = 0$$

Buradan: $\varphi_a = -\varphi$

2) İon atmosferinin effektiv radiusu (r). Bu mərkəzi iondan çəkilən bir düz xətt üzrə elə bir məsafədir ki, həmin məsafə boyunca ion atmosferinin sıxlığı təxminən e dəfə azalır. r -in qiyməti nə qədər çox olarsa ion atmosferinin sıxlığı daha tədrici, ləng azalır.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinə əsasən güclü elektrolitin orta aktivlik əmsalını ($\gamma_{\pm}$) həmin nəzəriyyənin üç yaxınlaşmasının tənlikləri vasitəsi ilə hesablamaq olar.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin 1-ci yaxınlaşması (və ya Debay – Hükkelin sərhəd, son hədd qanunu).

Bu qanuna görə:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (X.6)$$

I – məhlulun ion qüvvəsi

Z_+ , Z_- - kation və anionun yükləri

A – temperaturdan (T), sıxlıqdan (ρ), həlledicinin (ϵ_0) və məhlulun (ϵ) dielektrik nüfuzluğundan asılı olan sabitdir.

Ayrı - ayrı ionların aktivlik əmsallarını hesablamaq üçün aşağıdakı tənlikdən istifadə edilir:

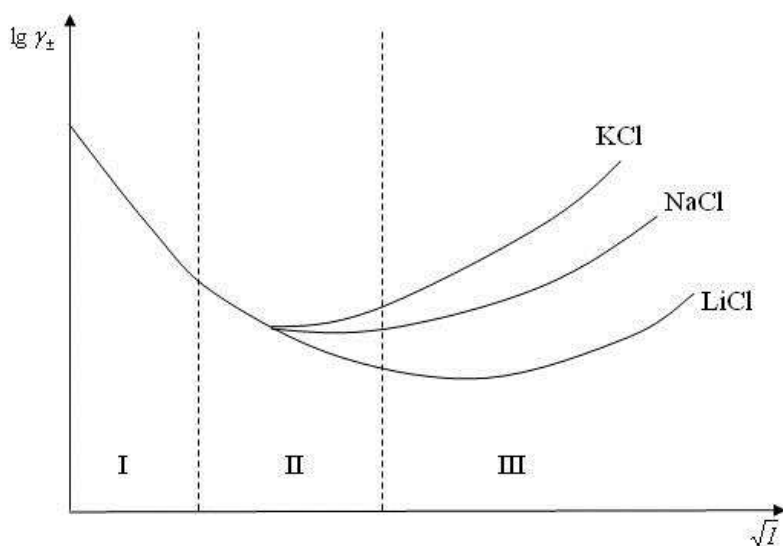
$$\lg \gamma_{\pm} = -A Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (X.6a)$$

25⁰C-də sulu məhlullarda: $A = 0,510 \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{kq}^{-1}$

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşması ion qüvvəsi 0,01 mol/kq-a qədər olan güclü durulaşdırılmış məhlullar üçün ödənilir. Bu halda ionların ölçüləri nəzərə alınmır və onlar maddi nöqtələr kimi qəbul edirlər. Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasının tənliyini görə

$$\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$$

asılılığı xətti xarakter daşıyır və bu 2 şəkildə təsvir edilən əyrilərin başlangıç sahələrinə uyğun gəlir (şəkil 2, l.).



Şəkil X.3. Debay-Hückel nəzəriyyəsinin yaxınlaşmaları

Debay – Hückel nəzəriyyəsinin 1-ci yaxınlaşmasından çıxan nəticələr:

1. Elektrolitlərin güclü durulaşdırılmış məhlullarında eyni valentlik tipinə aid olan bütün birləşmələr üçün $\gamma_{\pm}$ eyni qiymətə malik olur.

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = \text{const}$$

2. Kiçik qatılıqlar oblastında (məhlul üçün I kiçik olan oblastlar) $\gamma_{\pm}$ xətti olaraq yalnız I -dən asılıdır.

3. Debayın sərhəd (son hədd) qanunu ion qüvvəsinin empirik qaydasını nəzəri olaraq əsaslandırır.

Debay – Hückelin 2-ci yaxınlaşması

Bu yaxınlaşma məhlulun ion qüvvəsinin 0,1 mol/kq –a qədər olan qiymətləri üçün ödənilir. Bu halda ionların ölçüləri nəzərə alınır. Fərz edilir ki, ionlar bir birinə hər hansı bir a məsafəsinə qədər yaxınlaşa bilərlər və bu məsafə həmin ionların ölçüləri ilə təyin edilir.

Debay – Hückel nəzəriyyəsinin 2-ci yaxınlaşmasının tənliyinə əsasən də məhlulun qatılığının (həmin məhlulun ion qüvvəsinin) artması ilə $\gamma_{\pm}$ azalır (şəkil 2, II.) və bu asılılıq aşağıdakı şəkildə ifadə olunur

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{X.7})$$

B – empirik parametr olub, ionun məhlulda effektiv diametrindən asılıdır. Effektiv diametr dedikdə ion kristal qəfəsə olduqda onun malik olduğu diametr nəzərdə tutulur. Müvafiq mülahizələr əsasında qəbul edilmişdir ki, a sabiti fiziki mənə daşımır və o yalnız nəzəriyyəni təcrübi nəticələrə yaxınlaşdıran bir əmsaldır. Çox duru məhlullar üçün azıncı tənlikdə məxrəcdə $(1 + aB\sqrt{I})$ kəmiyyəti 1 ilə müqayisədə nəzərə alınmır və bu tənlik Debay – Hückel nəzəriyyəsinin son hədd qanununun tənliyinə çevrilir.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsini 2-ci yaxınlaşmasının tənliyi Hüntelberqin təxmini (təqribi) tənliyi təşkil edir:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{X.7a})$$

Bu tənlikdə bütün elektrolitlər üçün: $B=1$.

Hüntelberq tənliyinin əlverişliliyi ondan ibarətdir ki, həmin tənlik empirik parametrlərə malik deyil. Digər tərəfdən həmin tənlik elektrolitlərin qatılıqlarının 0,1 mol/kq qiymətinə qədər təcrübi nəticələri izah etməyə imkan verir.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin 3-cü yaxınlaşması.

Bu yaxınlaşma elektrolit məhlulunun 1 mol/kq qiymətinə qədər qüvvəsində qalır və ionun həlledici molekulları ilə solvatlaşmasını nəzərə alır. Bu yaxınlaşma orta aktivlik əmsalının məhlulun ion qüvvəsindən asılılığının ələ sahəsinə uyğun gəlir ki, həmin sahədə I -nin artması ilə $\gamma_{\pm}$ aşağıdakı formul üzrə artır (şəkil 2, III.)

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI \quad (\text{X.8})$$

C – həll olan maddənin ionları ətrafında həlledici molekullarının polyarlaşmasını nəzərə alan empirik sabitdir.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin 3-cü yaxınlaşmasının tənliyi əlavə toplananın daxil edilməsi ilə təkmilləşdirilmişdir:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI + DI^2 \quad (\text{X.8a})$$

D – empirik parametrdir

Bu tənlik Harned və Onen tənliyi adlanır. Həmin tənlik 5 mol/kq qiymətinə qədər bir çox elektrolitlər üçün təcrübi nəticələri izah etməyə imkan verir.

Qatılığın böyük qiymətlərində (1-5 mol/kq-dan böyük) güclü elektrolitlərin xassələrini ümumiyyətlə dəqiq təsvir etmək çox çətindir. Bu qeyd olunanlar o cümlədən $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$

asılılığına da aiddir.

Debay və Hükkel nəzəriyyəsinin yalnız durulaşdırılmış məhlullara aid olunması aşağıdakı səbəblərlə əlaqədardır:

1. İonun yükünün ion atmosferində yayılmış (fəsiləsiz) halda olması ilə bağlı olan fərziyyə o vaxt ödənilir ki, ionun məxsusi həcmi nəzərə alınmasın və bu yalnız kifayət qədər durulaşdırılmış məhlullar üçün qəbul edilə bilər.

2. Debay-Hükkel nəzəriyyəsində həlledicinin dielektrik nüfuzluluğu ilə müqayisədə məhlulun dielektrik nüfuzluluğunun dəyişməsi nəzərə alınmır. Həqiqətən də məhlul yarandıqda dielektrik nüfuzluluğun azalması baş

verir. Bu onunla əlaqədardır ki, həlledicinin dipolları onun yaratdığı sahə üzrə istiqamətlənirlər (dielektrik doyma effekti). Durulaşdırılmış məhlullarda bu effekt nəzərə alınmaya da bilər. Çünki həlledicinin ionlarla qarşılıqlı təsirdə olan miqdarı onun ümumi miqdarı ilə müqayisədə çox azdır.

3. Debay-Hükkelin son hədd qanununda ionlara riyazi nöqtələr kimi baxılır. Aydın ki, bu fərziyyə yalnız durulaşdırılmış məhlullarda ödənilə bilər.

Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşmasında ionların məxsusi ölçüləri nəzərə alınmışdır. Debay-Hükkelin ikinci yaxınlaşması nəzəriyyənin tətbiq oluna biləcək qatılıq diapozonu genişləndirir. Buna baxmayaraq, bu nəzəriyyə aktivlik əmsalının ion qüvvəsindən asılılığı tam təsvir etmək imkan vermir.

Sonda Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin elektrolitlərin xarakteristikalarının təyin edilməsində etibarlı şəkildə tətbiq olunmasına imkan verməyən iki prinsipial çatışmazlığı üzərində dayanmaq lazımdır.

1. Debay-Hükkel nəzəriyyəsində ionlara nöqtəvi yük kimi baxılır. Bu baxımdan eyni valentli bütün ionlar bir-biri ilə eyni olmalıdır. Həqiqətdə isə ionun radiusu onun fərdiliyini əks etdirir və buna görə də ionun radiusunun qiyməti elektrolitin xarakteristikasını müəyyən edir. Bununla əlaqədar qeyd lazımdır ki, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin II yaxınlaşmasının tənliyinə görə əgər ionun radiusu ion atmosferinin radiusundan əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdirsə tənlikdə ion radiusunun nəzərə alınması tənliyin xarakterini çox az dəyişir. Bu baxımdan ionlara nöqtəvi kimi baxılması Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin II yaxınlaşmasının tənliyinə praktiki olaraq təsir etmir. Təbiidir ki, bu qeyd olunanlar yalnız çox durulaşdırılmış məhlullarda özünü doğrultmalıdır. Buna baxmayaraq təcrübi tədqiqatlar göstərir ki, elektrolitlərin xassələrini müəyyən edən əsas faktorlardan biri məhz ionun radiusudur.

2. Məlumdur ki, ionun suyun dipol molekulları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində həmin molekullar iona birləşirlər və beləliklə daha böyük radiuslu hidratlaşmış ion yaranır. Həmçinin məlumdur ki, ionun radiusu nə qədər kiçik olduqca onun enerjisi də çox olur. İonun enerjisi artdıqca ona birləşən su molekullarının sayı çox olmalıdır. Qeyd olunanlar göstərir ki, hidratlaşma prosesi nəticəsində çox kiçik ionlar böyük ölçülü hidratlaşmış ionlara çevrilirlər. Deməli, hidratlaşma prosesi ionun parametrlərini köklü surətdə dəyişir və buna görə də, həmin proses elektrolitlərin xarakteristikalarına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Bun baxmayaraq Debay-Hükkel nəzəriyyəsi hidratlaşma prosesinin təsirini praktiki olaraq nəzərə almır.

Müasir dövrdə bir sıra alimlər belə hesab edirlər ki, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin elektrolitlərin tədqiqində tətbiqi etibarlı ola bilməz. Buna

baxmayaraq həmin nəzəriyyə bu günə qədər elektrolitlər üçün əsas nəzəriyyə kimi istifadə edilir.

X.4. Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi

Fizika kursundan məlumdur ki, naqilin müqaviməti:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{X. 9})$$

R - müqavimət

ρ - xüsusi müqavimət

l - naqilin uzunluğu

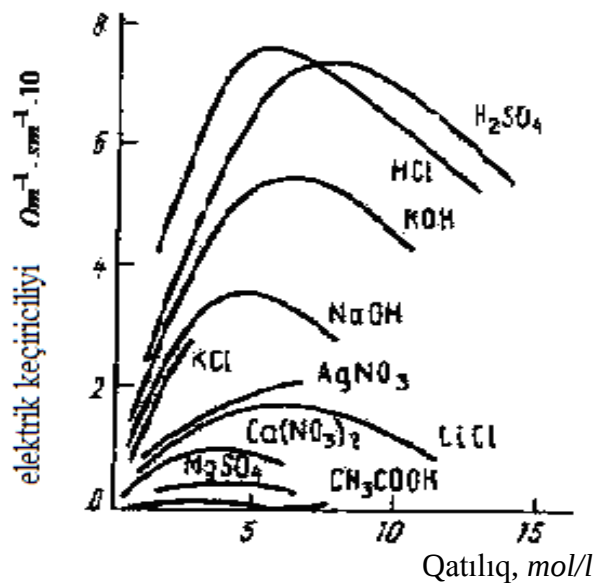
S - naqilin en kəsiyi

Digər tərəfdən məlumdur ki, keçiricilik müqavimətlə tərs mütənasibdir:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S}{l} \quad (\text{X. 10})$$

χ - xüsusi keçiricilik adlanır. Xüsusi keçiricilik dedikdə, 1v/sm gərginlikdə en kəsiyi 1sm², uzunluğu 1sm olan naqildən 1 san müddətində keçən elektrik miqdarı nəzərdə tutulur. Digər sözlə, xüsusi keçiricilik 1 sm³ elektrolit məhlulunun

keçiriciliyini xarakterizə edir və $[Om^{-1} sm^{-1}]$ vahidi ilə ifadə olunur. χ -nın qatılıqdan asılılığı əksər hallarda ekstremal xarakter daşıyır (şəkil X. 4.).



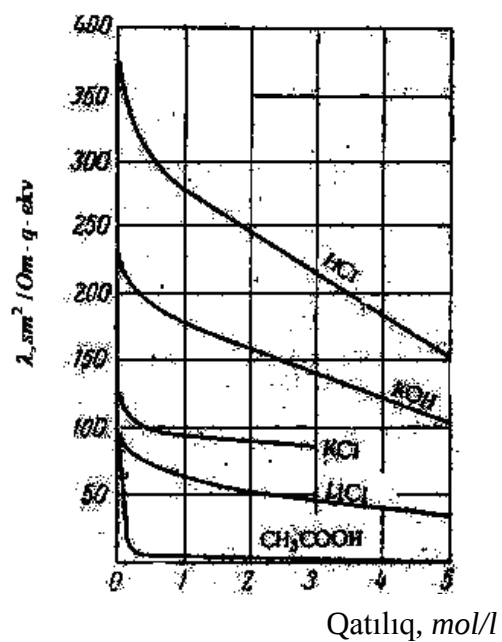
Şəkil X.4. $\chi = f(c)$ asılılığı

Güclü elektrolitlərdə qatılığın müəyyən qiymətindən sonra χ -nın azalması onunla əlaqədardır ki, qatılığın artması ilə ion atmosferinin yaranması nəticəsində ionların mütəhərrikliyi aşağı düşür, yəni keçiricilik azalır. Şəkildən göründüyü kimi, zəif elektrolitlərdə $\chi = f(c)$ asılılığı, ekstremal xarakterə malik deyil və bu da onların dissosiasiya dərəcəsinin çox aşağı olması ilə əlaqədardır. Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi I növ naqillərin (məsələn, metalların) elektrik keçiriciliyindən xeyli aşağı olsa da dielektriklərin elektrik keçiriciliklərindən xeyli yüksəkdir.

Elektrolit məhlullarının keçiriciliklərini adətən, ekvivalent keçiriciliklə ifadə edirlər (λ). Ekvivalent keçiriciliyi dedikdə elə məhlulun keçiriciliyi nəzərdə tutulur ki, elektrodlar arasında məsafə 1sm olduqda, həmin məhlulda 1q-ekvivalent həll olmuş maddə olsun:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad (\text{X. 11})$$

Su məhlullarında ekvivalent elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı şəkildəki kimidir (şəkil X.5.).

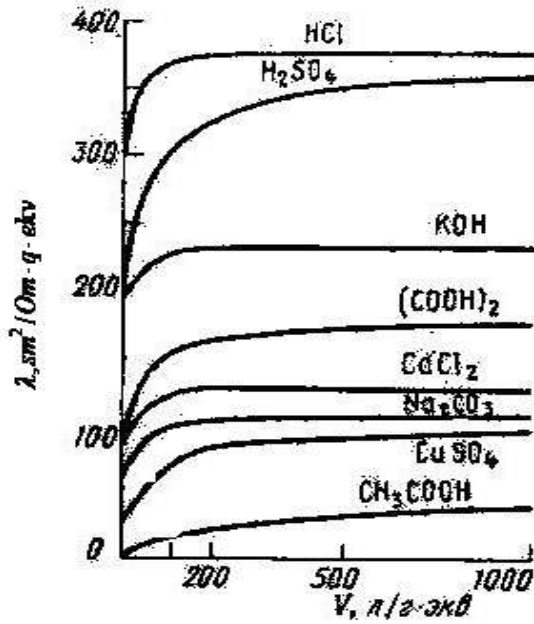


Şəkil X.5. Elektrolit məhlullarının ekvivalent elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı

Göründüyü kimi qatılığın artması ilə λ ilk mərhələdə çox kəskin azalır λ -nı bir çox hallarda qatılıqla yox, onun tərsi olan düsturlaşma adlanan ν kəmiyyəti vasitəsilə ifadə edirlər:

$$\nu = \frac{1}{C} \quad (\text{X. 12})$$

λ -nın ν -dən asılılığı aşağıdakı kimidir (şəkil X. 6).



Şəkil X.6.. Ekvivalent elektrik keçiriciliyinin durulaşmadan asılılığı

Şəkildən görüldüyü kimi güclü elektrolitlərdə durulaşmanın artması ilə λ -nın qiyməti artır və sonsuz durulaşmada onun qiyməti hər hansı bir λ_{∞} həddinə yaxınlaşır, yəni $C \rightarrow 0$ olduqda: $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$. Kolrauş bu asılılığı empirik şəkildə ifadə etmişdir:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (X. 13)$$

Bu qanuna bəzən kvadrat kök qanunu da deyilir. (VIII.13)tənliyində A -empirik əmsaldır. Verilən həlledici üçün sabit temperaturda bu əmsal sabitdir və ionların yükü artdıqca onun qiyməti artır.

Formal olaraq güclü elektrolitlər zəif elektrolitlərdən Kolrauş qanununa tabe olmaları ilə fərqlənilir. Qeyd edək ki, bir sıra su: qeyri-su və həmçinin, qeyri-su məhlullarında $\lambda = f(C)$ asılılığı ekstremal xarakter daşıya bilər. Ekvivalent keçiriciliyinin qram ekvivalentlərin sayına hasili elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyi adlanır.

Ekvivalent elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı aşağıdakı empirik tənliklə ifadə olunur:

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (X. 14)$$

X.5. İonların mütəhərrikliyi

Tutaq ki, en kəsiyi 1 sm^2 olan boruda elə elektrolit məhlulu vardır ki, onun 1 sm^3 həcmində ionların qatılığı $\alpha\eta$ -ə bərabərdir. Burada α - dissosiasiya dərəcəsi, η - qram-ekvivalentlərin sayıdır.

Həmin borudan gərginliyi $E \text{ v/sm}$ olan cərəyan buraxıldıqda kationların sürətini $u \text{ sm/san}$, anionların sürətini $g \text{ sm/san}$ kimi ifadə edək. Təbiidir ki, ionların sürəti elektrik sahəsinin gərginliyindən asılı olmalıdır. Əgər gərginlik 1 v/sm -ə bərabər olarsa, onda bu halda ionların malik olduqları sürət onların mütləq mütəhərrikliyi adlanır və $\text{sm}^2/\text{san}\cdot\text{v}$ ilə ifadə olunur. Bu cür qeyd etdiyimiz şərtlər daxilində en kəsiyi 1 sm^2 olan borudan 1 san ərzində keçən kationların miqdarı elə məhlulda kationların miqdarına bərabərdir ki, həmin məhlul göstərilən borunun $u \text{ sm}$ uzunluğunda yerləşsin (digər sözlə, $u \text{ sm}^3$ həcmində olan məhlul). Deməli, göstərilən miqdar $\alpha\eta u$ -a bərabər olmalıdır. Məlumdur ki, 1q- ekvivalent miqdarda ionların daşdığı yükün miqdarı Faradey ədədinə bərabərdir. Deməli, $\alpha\eta u$ miqdarda kationların daşdığı elektrik yükünün miqdarı $\alpha\eta uF$ -ə bərabər olmalıdır. (F -Faradey ədədidir). Həmin mülahizələr əsasında göstərmək olar ki, verilən şərtlər daxilində anionların daşıyacağı yükün miqdarı $\alpha\eta gF$ -ə bərabər olmalıdır.

Məlumdur ki, cərəyanın gücü dedikdə 1 v/sm gərginlikdə 1 san ərzində 1 sm^2 en kəsiyində daşınan elektrikin miqdarı nəzərdə tutulur (i). Bu miqdar kationlarla və anionlarla daşınan elektrik miqdarının cəmi kimidir:

$$i = i_k + i_a = \alpha\eta uF + \alpha\eta gF = \alpha\eta(uF + gF) \quad (\text{X.15})$$

İonların hərəkət sürəti onların təbiətindən, sahənin gərginliyindən, qatılıqdan, temperaturdan və mayenin özlülüyündən asılıdır.

$$l_k = uF \quad (\text{X.16})$$

$$l_a = gF \quad (\text{X.17})$$

l_k və l_a kəmiyyətləri müvafiq olaraq kationun və anionun mütəhərrikliyi adlanır. Bu kəmiyyətlərin ölçüsü: $\text{Om}^{-1}\text{sm}^2\text{q-ekv}^{-1}$.

Kationlarla daşınan elektrik payını n_k , anionlarla daşınan elektrik payını isə n_a ilə işarə edək. Bu kəmiyyətlər müvafiq olaraq kationun və anionun daşınma ədədləri adlanırlar və aşağıdakı ifadələrlə müəyyənləşdirilir:

$$n_k = \frac{i_k}{i} = \frac{\alpha \eta u F}{\alpha \eta (u F + g F)} = \frac{u F}{u F + g F} = \frac{l_k}{l_k + l_a} = \frac{u}{u + g} \quad (\text{X. 18})$$

$$n_a = \frac{i_a}{i} = \frac{\alpha \eta g F}{\alpha \eta (u F + g F)} = \frac{g F}{u F + g F} = \frac{l_a}{l_k + l_a} = \frac{g}{u + g} \quad (\text{X. 19})$$

Digər tərəfdən:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{g} = \frac{l_k}{l_a} \quad (\text{X.20})$$

Om qanununa əsasən yazmaq olar ki: $i = \chi E$

Əgər $E = 1V / san$ olsa, $i = \chi$ olur. Bunu (X. 15) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\chi = \alpha \eta (u F + g F) \quad (\text{X. 21})$$

və ya:

$$\chi = \alpha \eta (l_k + l_a) \quad (\text{X. 22})$$

Məlumdur ki:

$$\lambda = \chi / \eta \quad (\text{X. 23})$$

Bunu (VIII.22)-də nəzərə alsaq:

$$\lambda = \alpha (l_k + l_a) \quad (\text{X. 24})$$

(VIII.24)- tənliyi zəif elektrolitlər üçündür. Məlumdur ki, güclü elektrolitlər üçün $\alpha = 1$ qəbul olunub. Onda həmin elektrolitlər üçün:

$$\lambda = l_k + l_a \quad (\text{X..25})$$

Bu tənlik Kolrauşun ionların müstəqil hərəkət qanununun riyazi ifadəsidir. Həmin qanun təcrübi şəkildə təyin olunub. Güclü elektrolitlərin sonsuz

durulaşdırılmış məhlullarını öyrənərkən Kolrauş müəyyən edib ki, bu halda elektrik keçiriciliyində hər bir ionun öz payı var və bu digər ionlardan praktiki olaraq asılı deyil.

Məlumdur ki: $C \rightarrow 0 \quad \lambda = \lambda_{\infty}$

Bu halda:

$$\lambda = \lambda_{\infty}$$

$$l_k = {}_{\infty} l_k$$

$$l_a = {}_{\infty} l_a$$

Deməli:

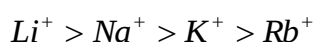
$$\lambda_{\infty} = {}_{\infty} l_k + {}_{\infty} l_a \quad (\text{X. 26})$$

${}_{\infty} l_k$ və ${}_{\infty} l_a$ ionların son hədd mütəhərrikliyi adlanırlar. Güclü elektrolit məhlullarında l_k və l_a kəmiyyətləri qiymətcə ${}_{\infty} l_k$ və ${}_{\infty} l_a$ kəmiyyətlərindən kiçik olur ki, bu da sonsuz durulaşmadan böyük olan qatılıqlarda ionlararası qarşılıqlı təsirin mövcudluğu ilə əlaqədardır. Bununla əlaqədar l/l_{∞} nisbəti güclü elektrolit məhlullarında elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin ölçüsü kimi qəbul edilir. Bu nisbət f ilə işarə edilir və elektrik keçiriciliyi əmsalı adlanır. Zəif elektrolitlərin məhlullarında ionlararası qarşılıqlı təsir çox zəif olduğundan l_k ilə ${}_{\infty} l_k$ və l_a ilə ${}_{\infty} l_a$ arasında fərq çox cüzi olur. Bu fərqi nəzərə almasaq və (VIII.24) tənliyini (VIII.26) tənliyinə bölsək:

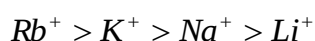
$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha \quad (\text{X. 27})$$

Bu tənlik Arrenius tənliyi adlanır:

Təcrübə göstərir ki, həlledicinin özlülüyü artdıqca ionun mütəhərrikliyi azalır. Temperaturun yüksəlməsi ilə elektrik keçiriciliyinin artması da bu əsasda izah edilə bilər. Qələvi metalların duzlarının ərintilərində metal ionları mütəhərrikliyinə görə aşağıdakı sıra üzrə yerləşilər:



Su məhlullarında isə:

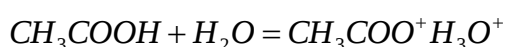


Məlumdur ki, yüklərin qiyməti eyni olan halda ionun radiusu nə qədər kiçik olarsa onun yük sıxlığı (e/r^2) və buna görə də hidratlaşma dərəcəsi bir o qədər çox olur. İonların mütəhərrikliklərin ölçülməsi əsasında ionların hesablanmış radiusları stoks radiusları adanır. Yuxarıda göstərdiyimiz səbəbə

görə, qələvi metalların stoks radiuslarının qiymətinə görə sırası, kristalloqrafik radiusları sırasının tərsinə olur.

X.6. Zəif elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi. Durulaşdırma qanunu.

Zəif elektrolitin dissosiasiyası zamanı dissosiasiya etməmiş molekullarla ionlar arasında tarazlıq yaranır. Aşağıdakı misala baxaq:



Kütlələrin təsiri qanununa əsasən:

$$K_a = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH} \cdot a_{H_2O}} \quad (X. 28)$$

Məlum olduğu kimi tarazlıq sabiti K_a temperaturundan asılıdır. Durulaşmış məhlullarda həlledicinin (verilən halda - suyun) aktivliyi sabit qəbul edilir. Ona görə də (X. 28) tənliyində a_{H_2O} - nu sabit kimi tənliyin sol tərəfinə keçirmək olar.

$$K_a \cdot a_{H_2O} = K_{d,CH_3COOH} \quad \text{əvəzlənməsi aparaq}$$

$$K_{d,CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \quad (X. 29)$$

K_d - termodinamik dissosiasiya sabiti və ya qısa şəkildə dissosiasiya sabiti adlanır.

Elektrolitin mol/l ilə ümumi qatılığını C ilə (molyarlıq), dissosiasiya dərəcəsini α ilə işarə etsək:

$$[CH_3COO^-] = C\alpha; \quad [H_3O^+] = C\alpha; \quad [CH_3COOH] = c(1 - \alpha);$$

Onda (VIII.29) tənliyi

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (X. 30)$$

(VIII.30) tənliyi 1888- ci ildə Osvald tərəfindən müəyyənləşdirilmiş durulaşdırma qanununun riyazi ifadəsidir. Göründüyü kimi K_d böyük olduqca , α - nın qiyməti çox olur.

Məlumdur ki, durulaşdırılmış məhlullarda ionların mütəhərrikliyi l_k və l_a onların sonsuz durulaşdırmada malik olduqları mütəhərriklərdən ($_{\infty}l_k$ və $_{\infty}l_a$) az fərqlənir.

$$l_k \approx _{\infty}l_k \quad l_a \approx _{\infty}l_a$$

Bununla əlaqədar (VIII.24) ifadəsini (VIII.26) ifadəsinə bölsək:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{X.31})$$

(VIII.31) ifadəsini (VIII.30) tənliyində nəzərə alsaq:

$$K_C = C \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2 (1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}})} = C \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (\text{X. 32})$$

K_C - yalnız aktivlik əmsalının vahidə bərabər olduğu çox duru məhlullar üçün sabit kəmiyyətdir.

X.7. Güclü elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi.

Qatılığın dəyişməsi ilə ekvivalent elektrik keçiriciliyinin (λ) dəyişməsinin səbəbini nəzərdən keçirək. Bu halda verilən elektrolitin 1q- ekv- də ionların sayı dəyişmədiyindən qatılığın dəyişməsi ilə λ - nın dəyişməsi yalnız ionların yerdəyişmə sürətinin dəyişməsi ilə əlaqədar ola bilər. Xarici elektrik sahəsinin sabit gərginliyində bu sürət ionların yerdəyişməsini ləngidən qüvvələrdən asılıdır. Bu faktorlar içərisində ən vacib olanları ion atmosferinin relaksasiya effekti, elektroforetik effekt və sürtünmə qüvvələridir. Sürtünmənin təsirinin izahına ehtiyac olmadığından digər iki faktoru nəzərdən keçirək.

Qeyd edildiyi kimi, məhlulda hər bir ion əks yüklü ionlarla əhatə olunur və *ion atmosferi* yaranır. Xarici elektrik sahəsinin təsiri altında ion qismən də olsa əhatədən çıxır və onun yeni vəziyyətində təzədən ion atmosferi yaranır. İonun yeni vəziyyətində ion atmosferinin bərpa olunma sürətinə *relaksasiya*

vaxtı deyilir (τ). Binar elektrolitlərin kifayyət qədər duru məhlullarında bu vaxt məhlulun qatılığı və ionların valentliyi ilə tərs mütənasibdir. 1-1 valentli elektrolitlərin 0,1n məhlulları üçün: $\tau = 0,6 \cdot 10^{-9} s$ 0,001n üçün: $\tau = 0,6 \cdot 10^{-7} s$.

Bu deyilələr göstərir ki, ion atmosferi yenidən ani olaraq yaranır. Buradan belə çıxır ki, ion hərəkət etdikdə onun arxada qalan hissəsində qabaq hissəsi ilə müqayisədə əks yüklü ionların qatılığı daha çox olur. İon atmosferinin bu cür assimetrikliyi ionun hərəkətini ləngidir. Bu ləngimə *relaksasiya effekti* və ya *assimetriya effekti* adlanır.

Xarici elektrik sahəsinin təsiri altında verilən ionun ion atmosferinə daxil olan digər ionlar özləri onların solvat təbəqəsini təşkil edən həlledici molekulları ilə birgə əks tərəfə yerdəyişirlər. Bu, nəzərdən keçirilən ionun yerdəyişməsinə əlavə ləngidici təsir göstərir. Bu təsir *elektroforetik* və ya *kataforetik effekt* adlanır.

1-1 valentli elektrolitlərin çox duru məhlulları üçün güclü elektrolitlər nəzəriyyəsinə görə λ - nın həqiqi ion qatılığından asılılığı aşağıdakı kimidir.

$$\lambda = \lambda_{\infty} (A + B\lambda_{\infty}) \sqrt{C} \quad (X. 33)$$

$c - mol/l$ ilə verilmiş qatılıq, A və B isə yalnız həlledicinin növündən və temperaturundan asılı olan sabitlərdir. Bu tənlik Onzager tənliyi adlanır.

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}} \eta} \quad B = \frac{82,0 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}}$$

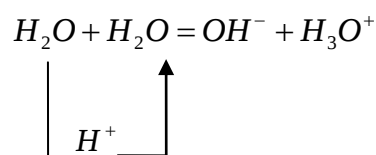
ε - mühitin dielektrik nüfuzluğunu, η - mühitin özlülüyüdür.

X.8. Hidroksonium və hidroksil ionlarının mütəhərrikliyi.

İlkin vaxtlarda hesab edilirdi ki, məhlulda hidrogen ionun yüksək mütəhərrikliyə malik olması onun çox kiçik radiusa malik olması ilə əlaqədardır. Məhlulda H^+ yox H_3O^+ ionlarının radiusu digər ionların radiusu ilə eyni tərtibə malikdir. Məsələ burasındadır ki, qeyri-su məhlullarında H_3O^+ - un mütəhərrikliyi digər ionların mütəhərrikliyindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. H_3O^+ və OH^- ionları yalnız su və sadə spirt məhlullarında anomal yüksək mütəhərrikliyə malik olurlar. Bu onunla əlaqədardır ki, həmin ionlar

həllədicisi olan suyun özünün dissosiasiyası zamanı əmələ gələn tərkib ionlarıdır.

Məlumdur ki, suyun dissosiasiya prosesi:



Bu proses zamanı əmələ gələn hidroksonium (H_3O^+) ionları digər su molekulları ilə xaos kimi olaraq proton mübadiləsində olur. Bu sistemə xarici sabit elektrik mənbəyi ilə təsir etdikdə protonların bir hissəsi katoda tərəf hərəkət edərək elektrik cərəyanının daşıyıcısına çevrilir. Deməli elektrik cərəyanı H_3O^+ ionları ilə yox istiqamətlənmiş şəkildə sıçrayan proton tərəfindən daşınır. Bu proses nəticəsində məhlulun malik olduğu elektrik keçiriciliyi *estafet* və ya *zəncirvari keçiricilik* adlanır.

Hidroksil ionları halında protonlar su molekullarından hidroksil ionlarına keçirlər.

H_3O^+ və OH^- ionlarının miqdarı eyni olarsa onda $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$ sxemi üzrə protonların sıçrayışı onların $H_2O + OH^- \rightarrow OH^- + H_2O$ sxemi üzrə sıçrayışlarından çox olmalıdır, çünki son halda energetik sədd daha yüksəkdir. Bu səbəbdən də H_3O^+ ilə müqayisədə OH^- daha aşağı mütəhərrikliyə malikdir.

X.9. Konduktometriya

Elektrik keçiriliyinin təyin olunması konduktometrik təyin olunmalar adlanır. Bu ölçmələr böyük elmi və praktiki əhəmiyyət daşıyırlar. Konduktometrik tədqiqatlar arasında konduktometrik titrləmə bilavasitə praktiki əhəmiyyətə malikdir. Bu halda titrləmə prosesi zamanı elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinə ölçməklə məhlulda elektrolitin qatılığını təyin edirlər. Bu tədqiqatlar bulanıq və ya çox intensiv rəngli məhlullarla işlədikdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki bu halda indikatorun istifadə edilməsi çox çətindir.

Bu metod ona əsaslanır ki, məhlula əlavə edilən titrant ionu məhluldakı müvafiq ionla birləşərək ya az dissosiasiya edən maddə ($H^+ + OH^- = H_2O$), ya da çöküntü ($Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$) əmələ gətirir. Bu halda titrləmə zamanı məhlulda ionların növünün dəyişməsi elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinə

gətirir çıxarır. Məsələn, NaOH -ı HCl -la titrlədikdə məhlulda çox mütəhərrik OH^- ionları ekvivalent miqdarda az mütəhərrik Cl^- ionları ilə əvəz olunurlar və bu da elektrik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur.

NaOH -ın çox durulaşmış duru məhlulunun (18°C –də) ekvivalent elektrik keçiriciliyi Na^+ və OH^- ionlarının mütəhərrikləri cəminə bərabərdir.

$$\lambda_{\infty \text{NaOH}} = 43,3 + 174 = 217,3$$

Tam neytrallaşma nöqtəsində məhlulda yalnız Na^+ və Cl^- ionları olurlar.

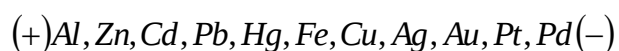
Bu halda:

$$\lambda_{\infty \text{NaCl}} = 43,3 + 65,3 = 108,6$$

Deməli titrləmə zamanı ekvivalent nöqtəsinə qədər məhlulun elektrik keçiriciliyini 217,3 – dən 108,6- ya qədər azalır. Turşunun sonradan əlavə olunması ilə məhlula yüksək mütəhərrikliyə malik protonların daxil edilməsi nəticəsində elektrik keçiriciliyi əhəmiyyətli dərəcədə artır. Verilən halda məhlulun elektrik keçiriciliyi ilə (ordinat oxu) məhlula əlavə edilən turşunun həcmi (absis oxu) arasında asılılığın qrafiki qurulduqda bir – biri ilə kəsişən iki xətt alınır. Bu qrafikdə kəsişmə nöqtəsi ekvivalent nöqtə ilə üst - üstə düşür.

X.10. Elektrik hərəkət qüvvələri

İlk dəfə olaraq Volta tədqiqatlar nəticəsində metalların ehtiva etdiyi bir sırasını təklif etmişdir ki, həmin sırada soldan sağa ketdikcə hər bir metal özündən sonra gələn bütün metallarla kontakt zamanı «+» yüklənir:



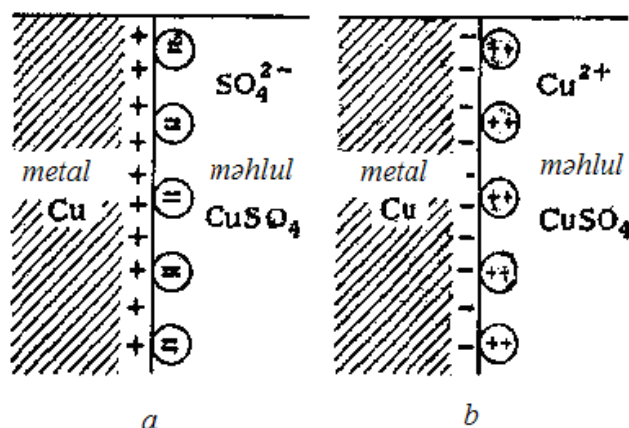
Bu əsasda qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsinin kontakt nəzəriyyəsi yaradılmışdır. Bu nəzəriyyəyə görə elektrik hərəkət qüvvəsi iki müxtəlif metalın toxunma yerində yaranır. Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində elektrik hərəkət qüvvəsinin kimyəvi nəzəriyyəsi irəli sürülmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə elektrik hərəkət qüvvəsinin mənbəyi metalla elektrolit

məhlulunun kontaktında gedən oksidləşmə - reduksiya reaksiyasıdır. Deyilənləri dərk etmək üçün hər hansı bir elektrolit məhluluna daxil edilmiş metal lövhə ilə məhlul arasında potensial sıçrayışının yaranma mexanizmini nəzərdən keçirək (şəkil X.7.) Tutaq ki, mis lövhə mis sulfat məhluluna daxil edilib. Bu halda mis ionlarının məhlulda kimyəvi potensialı həmin məhlulun qatılığından asılıdır.

Tutaq ki, məhlulun qatılığı elədir ki:

$(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} > (\mu_{Cu^{2+}})_{met}$ şərti ödənilir (şəkil X.7.a). Göstərilən səbəb nəticəsində mis ionları metal səthinə yığılır və nəticədə həmin səth müsbət yüklənir. Təbiidir ki, müsbət yüklənmiş metal səthi ətrafında mənfi yüklərin toplanması baş verməlidir. Bu proses tarazlıq alınana qədər davam edir və nəticədə metal səthi ilə məhlul arasında bir növ ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır. Bu halda yaranmış təbəqənin köynəkləri arasında potensial sıçrayışı:

$$(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} - (\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} = 2F\varphi \quad (X. 34)$$



Şəkil.X.7. İkiqat elektrik təbəqəsinin sxemi.
(müstəvi model)

a- $(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} > (\mu_{Cu^{2+}})_{met}$

b- $(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} < (\mu_{Cu^{2+}})_{met}$

İndi tutaq ki, məhlulun qatılığı elədir ki, $(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} < (\mu_{Cu^{2+}})_{met}$ şərti ödənilir (şəkil X.7.b). Bu halda metal ionları məhluldan metal səthinə keçə bilməz. Əksinə, həmin ionlar metal qəfəsindən ayrılaraq məhlula keçir və nəticədə metalın səthi mənfi yüklənir və həmin mənfi yüklənmiş metal səthi ətrafında məhluldakı müsbət ionlar toplanaraq ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gətirir.

Məhlulun qatılığını elə seçmək olar ki, sistem üçün:

$$(\mu_{Cu^{2+}})_{m\acute{e}h} = (\mu_{Cu^{2+}})_{met}$$

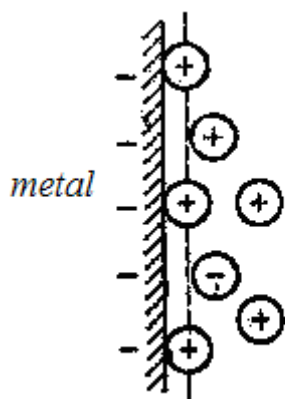
şerti ödənilsin.

Bu cür məhlullar neytral məhlullar hesab edilir və təbiidir ki, onların iştirakı ilə metal-məhlul sistemində potensial fərqi yaranmır.

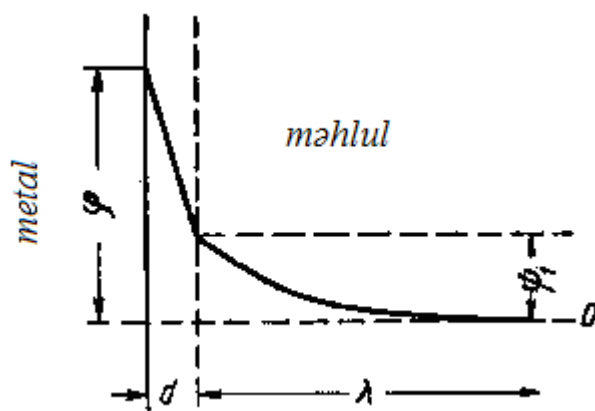
İki müxtəlif fazada yerləşmiş iki nöqtə arasında yaranan potensial fərqinə qalvani potensial deyilir. Qalvani potensial iki metal sərhəddində və ya metalla dielektrik sərhəddində yaranır (məsələn, metal-su sərhəddində). Vakuumda və ya dielektrik mühitində iki metal səthinə çox yaxın yerləşmiş (səthdən $10^{-5} - 10^{-4} sm$ məsafədə) iki nöqtə arasında yaranan potensial volta potensial və ya kontakt potensialı adlanır. Qalvani potensial halında potensial yaradan nöqtələr ayrı-ayrı fazalarda yerləşdiyindən həmin potensialın birbaşa ölçülməsi mümkün deyildir. Volta potensialı halında isə hər iki nöqtə eyni fazada yerləşdiyi üçün həmin potensial birbaşa ölçülə bilər.

X.11. İkiqat elektrik təbəqəsinin quruluşu

Metal-elektrolit məhlulu sistemində yaranan ikiqat elektrik təbəqəsinin quruluşunu ilk dəfə Helm - Holts təklif etmişdir. Onun fikrinə görə ikiqat elektrik təbəqəsində yüklərin paylanması tamamilə müstəvi kondensatorda olduğu kimidir. Sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, metal sərhəddinə yaxın yerləşmiş əks yüklü ionların hamısı yox, yalnız müəyyən hissəsi birbaşa səthlə təmasda olur. Qalanları isə məhlul həcminə diffuziya edərək ikiqat elektrik təbəqəsinin diffuz təbəqəsini yaradırlar (şəkil X.8.). Bu halda potensialın qiymətinin metal təbəqəsinin səthindən olan məsafədən asılılığı şəkil X.9.– da göstərilmişdir.



Şəkil X.8. İkiqat elektrik təbəqəsində kationların paylanması



Şəkil X.9. İkiqat elektrik təbəqəsində potensialın paylanması

Metal lövhə ətrafında yerləşmiş əks yüklü ionlar arasında digər ion olmadığından potensialın məsafədən asılılığı düz xətlidir. Bu oblast Helm – Holts oblastı adlanır. Bu oblastdan sonra potensialın məsafədən asılılığı eksponensial qanunauyğunluğa tabe olur və bu oblast diffuz oblastı adlanır (λ oblastı). Əlavə proseslər getmirsə, (qeyri-spesifik adsorbsiya və s.) onda potensialın qiyməti:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (\text{X. 35})$$

X.12. Diffuziya potensialı

Bu potensial iki elə elektrolit məhlulunun ayrıcı səthində yaranır ki, onlar bir-birindən ya elektrolitlərin növünə görə, ya da qatılıqlarına görə fərqlənilir. Bu potensialın yaranma səbəblərindən biri müxtəlif ionların müxtəlif mühərrikliyə malik olmalarıdır. Daha mütəhərrik ionlar məhlulların kontaktı zamanı daha duru məhlula tərəf hərəkət edirlər.

Tutaq ki, verilən məhlulda kationlar daha mütəhərrikdirlər. Onda bu halda iki məhlul sərhəddi daha duru məhlul tərəfindən (+) yüklənəcək və nəticədə, ikiqat elektrik təbəqəsi yaranacaqdır. Bu yaranmış potensial fərqi mütəhərrikliyi az olan ionların hərəkətini artırır, çox olan ionlarınkini isə azaldır. Bu proses tarazlıq alınana qədər davam edir. Bu halda məcmuu cərəyan sıfıra bərabər olmalıdır. Göstərilən halda məhlulların ayrıcı səthində yaranan stasionar potensial fərqi diffuziya potensialı adlanır.

1-1 yük tipinə malik olan elektrolitin iki məhlulunun sərhəddində yaranan diffuziya potensialı Henderson – Plank tənliyi ilə ifadə olunur.

$$\varphi_d = \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{X. 36})$$

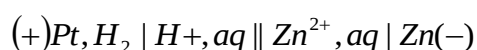
l_k və l_a kation və anionun mütəhərrikliyi, a_1 və a_2 – bir biri ilə sərhəddi olan məhlullarda elektrolitin aktivliyi.

Məhlullar müxtəlif olarsa müvafiq tənliklər çox mürəkkəb olur.

Diffuziya potensialı qalavani elementdə potensial sıçrayışına təsir edir və onu aradan qaldırmaq üçün duz körpülərindən istifadə edilir.

X.13. Elektrod potensialının qiyməti və işarəsi

Artıq qeyd etmişik ki, elektrolit məhlullarına daxil edilmiş metalla (elektrodlar) həmin məhlul arasında yaranmış potensialın birbaşa ölçülməsi mümkün deyil. Bu ölçməni aparmaq üçün eel bir elektrokimyəvi zəncir (qalvanik element) qururlar ki, onun elektrodlarından biri potensialı ölçüləcək elektrod, digəri isə müqayisə elektrodu (məsələn, hidrogen elektrodu) olsun. Bu halda qalvanik elementin təcrübədə ölçülən elektrik hərəkət qüvvəsi həmin elektrodun potensialı kimi qəbul edilir. Elektrokimyəvi zəncirin elektrik hərəkət qüvvəsi o zaman müsbət hesab edilir ki, onun işi zamanı kationlar sol elektroddan sağ elektroda keçsin və bu halda xarici zəncirdə elektronlar da həmin istiqamətdə hərəkət etsinlər. Bu hal üçün hesab edilir ki, sağ elektrod sol elektroda nisbətən müsbət yüklənmişdir. Əgər qalvanik elementin işi zamanı kationlar və xarici zəncirdə elektronlar sağ elektroddan sol elektroda tərəf hərəkət edirsə, onda bu cür qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi mənfi hesab edilir. Bu göstərdiyimiz işarələr (müsbət və mənfi) yalnız cərəyanın istiqamətini göstərmək üçündür və onlar elektrod potensialının qiymətinin ifadəsində istifadə edirlər. Tutaq ki, Zn elektrodunun potensialının qiymətini təyin etmək tələb olunur. Bunun üçün Zn elektrodu ilə hər hansı bir müqayisə elektrodundan, məsələn, hidrogen elektrodundan ibarət qalvanik element düzəldilir (hidrogen elektrodu haqqında sonradan ətraflı məlumat veriləcək). Bu qalvanik elementin yazılışı aşağıdakı kimidir:



Bu yazılışda bir şaquli xətt eyni elektrod daxilində iki faza arasındakı sərhəddi, ikiqat şaquli xətt isə iki elektrod arasındakı sərhəddi göstərir. Bu halda $a_{Zn^{2+}} = 1$ olduqda:

$$E_{Zn^{2+}, aq \mid Zn} = -0,763V$$

Əgər mis elektrodu üçün anoloji sxemi yazsaq:



$a_{Cu^{2+}} = 1$ olduqda:

$$E_{Cu^{2+}, aq \mid Cu} = +0,337V$$

Yazdığımız bu potensiallar ($-0,763V$ və $+0,337V$) müvafiq olaraq Zn və Cu elektrodlarının hidrogen elektroduna görə standart potensialları adlanırlar. Əgər bu iki elektroddan qalvanik element düzəldilsə, onun potensialı:

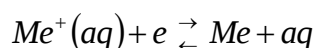
$$E = +0,337 - (-0,763) = 1,1V$$

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz elektrodları tərsinə yazsaq, onda onların elektrod potensialının qiymətləri dəyişir:

$$E_{Zn/Zn^{2+},aq} = +0,763V$$

$$E_{Cu/Cu^{2+},aq} = -0,337V$$

Elektrod potensialının qiyməti elektrokimyəvi reaksiyada iştirak edən maddənin məhluldakı aktivliyi ilə düz mütənasibdir. Ümumiyyətlə, götürdükdə Me^+/M elektrodunda məhlulda aşağıdakı elektrokimyəvi akt reallaşır:



Bir qram - ion Me^+ üçün bu prosesin faydalı maksimal işi bizə məlum olan aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$A'_{\max} = -\Delta G_{P,T} = ZF\varphi \quad (X. 37)$$

Məlumdur ki: (VII. 13):

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_Z^z \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d}$$

Bu yazılış qaz fazasında olan reaksiyalar üçündür. Məhlulda gedən reaksiyalar üçün təzyiq əvəzinə aktivlikdən istifadə edilir.

(VII. 13) tənliyini (VIII.37) tənliyində nəzərə alsaq və təzyiq əvəzinə müvafiq aktivlikləri yazsaq:

$$A'_{\max} = ZF\varphi = RT \left(\ln K - \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^+}} \right)$$

və ya:

$$\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Me^+}}{a_{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Me^+}}{a_{Me}} \quad (X. 38)$$

$$\varphi^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K \quad (\text{X. 39})$$

φ^0 - standart elektrod potensialı adlanır.

Məlumdur ki, termodinamikada mühitin (o cümlədən bərk fazanı təşkil edən metalın) aktivliyi şərti olaraq vahid qəbul edilir. Bunu (X. 38.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^+} \quad (\text{X. 40})$$

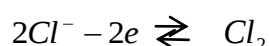
(VIII.40) tənliyi elektrod potensialı üçün Nernst tənliyi adlanır. Çox kiçik qatılıqlı məhlullarda bu tənlikdə aktivlik əvəzinə qatılıqdan istifadə edilir.

X.14. Birinci və ikinci növ elektrodlar

Öz duzunun məhluluna daxil edilmiş metaldan (metal lövhədən) ibarət olan elektrodlara birinci növ elektrodlar deyilir. Elektrod potensialının işarəsindən, yəni bu elektrod əsasında qurulmuş qalvanik elementin xarakterindən asılı olaraq, ya metal lövhə səthindən metal ion şəklində məhlula keçir, ya da əksinə məhluldakı metal ionu reduksiya olunaraq məhluldan metal lövhə səthinə yığılır. Bu halda elektrod potensialı Nernst tənliyi ilə (VIII.40) müəyyənləşdirilir:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^+}$$

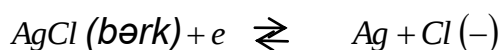
Aniona görə dönər olan elektrodlar ikinci növ elektrodlar adlanır (məsələn, xlor elektrodu). Xlor elektrodunu hazırlamaq üçün platin lövhə hər hansı bir qələvi metalın xloridinin məhluluna daxil edilir və bu məhlul molekulyar xlor qazı ilə doyudurulur. Elektrod prosesinin xarakterindən asılı olaraq bu halda



tarazlığı sağa və ya sola yer dəyişir.

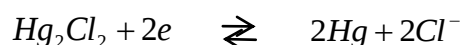
İkinci növ elektrodların bir ayrı forması da mövcuddur. Bu halda hər hansı bir metalın səthi özünün suda çətin həll olan duzunun bir qatı ilə örtülür və elə

bir məhlula daxil edilir ki, o məhlulda həmin anionun suda yaxşı həll olan duzu olsun. Bu məhlul metalın səthinə çəkilməmiş çətin həll olan duzu ilə əvvəldən doydurulur. Bu elektrolara misal olaraq $AgCl$ elektrodunu göstərmək olar. Bu elektrdu hazırladıqda Ag məftilin üzəri gümüş xlorid təbəqəsi ilə örtülür və KCl məhluluna daxil edilir. Bu halda aşağıdakı proses reallaşır:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

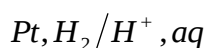
Bu tip elektrolara həmçinin kalomel elektrodu da aiddir. Onu hazırlamaq üçün civə pastası, kalomel duzu (Hg_2Cl_2) təbəqəsi ilə örtülür və KCl məhluluna daxil edilir. Bu halda aşağıdakı proses gedir:



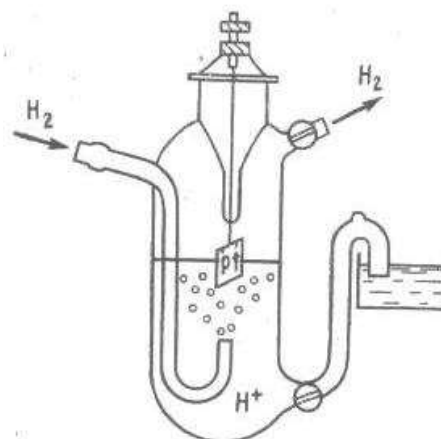
Elektrodların mühüm qruplarından birini qaz elektrodları təşkil edir. Bu halda istifadə edilən metal özü elektrokimyəvi reaksiyada iştirak etməsə də reaksiyada iştirak edən qazı adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malik olur.

X.15. Müqayisə elektrodları

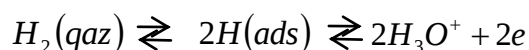
Bu elektrodlardan başqa elektrodların potensialının ölçülməsində istifadə edilir. Həmin elektrolara misal olaraq, hidrogen elektrodunu, $AgCl$ elektrodunu və s. göstərmək olar. Bunların içərisində ən çox yayılanı hidrogen elektrodudur (şəkil X.10.):



Şəkil X.10. Hidrogen elektrodu



Standart hidrogen elektrodunu hazırlamaq üçün Pt lövhə HCl -un elə bir məhluluna daxil edilir ki, o məhlulda hidrogen ionlarının aktivliyi vahidə bərabər olur. Pt lövhənin üzəri " Pt qarası" ilə örtülür. Bu platin qarası çox böyük xüsusi səthə malik olduğundan o çoxlu miqdarda qaz adsorbsiya edə bilər. Elektrod işləyərkən məhlulun içərisindən təzyiqi 1 atm olan hidrogen qazı buraxılır. Bu qaz platin qarasında adsorbsiya olunur və molekulyar hidrogen atomlara ayrılır. Standart elektrod potensialının ölçülməsi məqsədilə qalvanik element yaradılarkən standart hidrogen elektrodu başqa bir standart elektrodla birləşdirilir və qalvanik elementin işi zamanı sxemdə göstərilmiş kran açılır. Hidrogen elektrodunun işi zamanı aşağıdakı proses reallaşır:

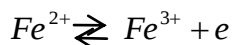


Hidrogen təzyiqinin vahidə bərabər olduğu halda bu elektrodda elektrod potensialının qiyməti Nernst tənliyinə əsasən aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (X. 41)$$

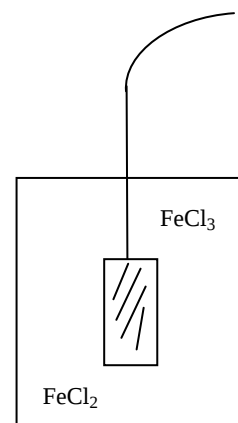
X.16. Oksidləşmə reduksiya elektrodları

Məlumdur ki, istənilən elektrokimyəvi reaksiyada komponentlərin oksidləşməsi və reduksiyası baş verir. Buna baxmayaraq şərti olaraq oksidləşmə reduksiya elektrodları elə elektrodla deyilir ki, onlarda elektrod kimi elə metal istifadə olunur ki, (Ag, Pt) həmin metal özü elektrod prosesində iştirak etməsə də elektro-kimyəvi reaksiyalarda iştirak edən elementlərin verdikləri və ya aldıkları elektronların qəbuledicisi rolunu oynayır. Məsələn, (bax sxem). Bu halda aşağıdakı elementar akt reallaşır.

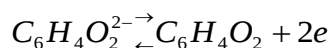
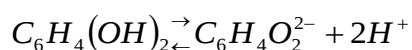


Bu elektrodların işi zamanı bütün komponentlər məhlulda qalır. Elektrod potensialının qiyməti:

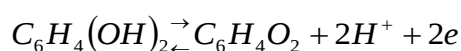
$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$



Tənlikdən göründüyü kimi oksidləşmiş formanın qatılığı nə qədər çox olarsa, elektrod potensialının qiyməti bir qədər (+) olur. Bu cür elektrodları digər elektrodlarla birləşdirmək əsasında qalvanik element yaradılır. Oksidləşmə reduksiya elektrodlarında əksər halda prosesdə proton iştirak etdiyindən həmin potensialın qiyməti mühitin pH-dan asılı olur və buna görə də oksidləşmə reduksiya elektrodları mühitdə hidrogenin qatılığını müəyyən etmək üçün istifadə olunurlar. Buna misal kimi xinhidron elektrodunun iş prinsipini nəzərdən keçirək. Xinon ağ kristallik maddədir. Xinhidron elektrodunu yaratmaq üçün məhlulda xinonun ($C_6H_4O_2$) və hidroxinonun $C_6H_4(OH)_2$ 1:1 nisbətində məhlulları götürülür. Hidroxinon zəif turşu olduğundan sulu məhlullarda o dissosiasiyaya məruz qalır:



Ümumi dissosiasiya prosesi:



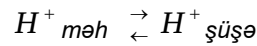
Göründüyü kimi elektrokimyəvi aktda hidrogen ionları iştirak edir. Ona görə də elektrod potensialının qiyməti:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi^0 - 0,059 pH \quad (X. 42)$$

Bu tənlik göstərir ki, xinhidron elektrodunun elektrod potensialını ölçməklə məhlulun pH -nı təyin etmək mümkündür. Qeyd edək ki, bu elektrodu $pH > 8,5$ mühitində və həmçinin, güclü oksidləşdiricilərin və reduksiyaedicilərin iştirakında tətbiq etmək olmaz.

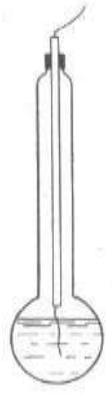
X.17. Şüşə elektrodu

Bu elektrod məhlulların pH -nın təyin edilməsində geniş istifadə olunur (şəkil X.11.) və xüsusiyyəti onlan ibarətdir ki, elektrod prosesində elektronlar iştirak etmir, yalnız şüşə ilə məhlul arasında aşağıdakı proses reallaşır:



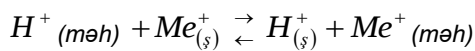
Elektrod potensialının qiyməti:

$$\varphi_s = \varphi_s^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(mah)}}{a_{H^+(\acute{s}\ddot{u}\acute{s}\acute{e})}} \quad (X. 43)$$



Şəkil X.11. Şüşə elektrodu

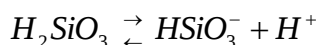
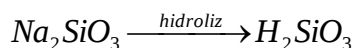
Bu halda məhlulda olan protonla şüşənin tərkibində olan qələvi metal kationları arasında mübadilə gedir:



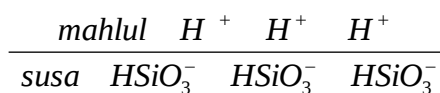
Şüşənin növündən asılı olaraq metal Na^+, K^+, Li^+ ola bilər. Bu halda mübadilə sabiti:

$$K_{mub} = \frac{a_{H^+(mah)} \cdot a_{Me^+(s)}}{a_{H^+(s)} \cdot a_{Me^+(mah)}} \quad (X. 44)$$

Göründüyü kimi bu halda tarazlıq həm metalın, həm də hidrogenin aktivliyi ilə müəyyənləşdirilir. Bu elektrodu hazırlamaq üçün qalınlığı təxminən $10^{-2} mm$ olan şüşə kürəcik pH -ı məlum olan məhlulla doldurulur və pH -ı məlum olmayan ikinci məhlula daxil edilir. Sonradan hər iki məhlul Kalomel elektrodu ilə birləşdirilir. Bu cür yaranmış elektrokimyəvi zəncirdə potensiallar fərqi bir-birindən şüşə kürənin divarı vasitəsilə ayrılmış iki məhlulun pH -ları fərqi ilə düz mütənasibdir. Şüşə kürəcik qatılığı məlum olan (yəni pH -ı məlum olan) HCl məhlulu ilə doldurulduqdan sonra həmin məhlula üzəri $AgCl$ təbəqəsi ilə örtülmüş Ag məftil daxil edilir. Şüşə elektrodu işlətməmişdən qabaq kürəcik uzun müddət suda saxlanılır və bu halda aşağıdakı proses gedir:



Beləliklə, şüşənin divarı ilə məhlul arasında bir növ ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır:



Dediklərimizdən aydın olur ki, kürəciyin içərisində potensial sıçrayışı sabitdirsə, məhlulda onun qiyməti H^+ ionunun qatılığı ilə düz mütənasibdir. Bu hal-da aşağıdakı qalvanik element yaranır:



Bu elektrod işləyərkən əvvəlcədən bufer məhlullara görə dərəcələnmə aparılır.

X.18. Elektrokimyəvi dövrlər və onların təsnifatı

Elektrokimyəvi dövrlər dedikdə elə elektrod sistemləri nəzərdə tutulur ki, həmin sistemlərdə elektrodlar ya eyni bir elektrolitə yerləşdirillər, ya da onlar bir-biri ilə təmasda olan müxtəlif elektrolitlərə daxil edirlər. Elektrokimyəvi dövrlərə bəzi hallarda qalvanik dövrlər və ya elementlər də deyilir. Elektrokimyəvi dövrlər qapalı və ya açıq olurlar. Açıq elektrokimyəvi dövrənin uclarında naqillər eynidirsə onda belə dövrə düzgün açıq dövrə adlanır. Bu dövrənin uclarındakı potensiallar fərqi dövrənin elektrik hərəkət qüvvəsi(EHQ) adlanır. EHQ-nin qiyməti müvafiq Qalvani potensiallarla təyin edilir. Elektrokimyəvi dövrədə iki məhlulun sərhəddi mövcuddursa həmin dövrə köçürülmə olan dövrə, sərhəd yoxdursa köçürülmə olmayan dövrə adlanır.

Müxtəlif oksidləşmə-reduksiya yarımreaksiyalarını kombine etməklə dönər elektrodlardan (yarımelementlərdən) çoxlu sayda elektrokimyəvi dövrə yaratmaq olar. Bu işdə əvvəlcədən müvafiq standart potensialların qiymətlərini bilmək lazımdır.

Elektrokimyəvi dövrlər cərəyanın kimyəvi mənbəyi hesab olunurlar. Dövrənin EHQ-ni ölçməklə elektrolitlərin komponentlərinin aktivlik əmsallarını; ionların köçürülmə ədədlərini; müxtəlif duzların, oksidlərin həllolma hasillərini; ion reaksiyalarının (zəif turşu və əsasların dissosiasiya sabitləri, həll olan komplekslərin davamlılıq sabiti, o cümlədən pilləli sabitlər) tarazlıq sabitlərini təyin etmək mümkündür. Kimyəvi dövrlərin EHQ bilavasitə sərbəst Hibbs enerjisinin dəyişməsi ilə bağlı olduğundan elektrokimyəvi ölçmələr əsasında müvafiq termodinamiki hesablamalar aparılır. Elektrod reaksiyasının təbiətini nəzərə almaqla elektrodları tək tiplərinə görə yox, həm də onların kombinasiya formalarına görə təsnifatını aparmaq olar. Qeyd edək ki, elektrokimyəvi sistemlərin mövcud təsnifatları müəyyən dərəcədə şərti xarakter daşıyır. Müəyyən bir təsnifatda elektrokimyəvi dövrləri adətən iki əlamətə görə tiplərə ayırırlar

1. Elektrik enerjisinin mənbəyinə görə: fiziki, kimyəvi və qatılıq elementləri

2.Zəncirdə iki müxtəlif məhlulun sərhəddinin mövcud olub olmamasına görə: köçürülmə olan və köçürülmə olmayan elementlər

X.19. Fiziki, kimyəvi və qatılıq elementləri

1.Sistem kimyəvi cəhətcə eyni olan iki elektrodun təşkil olunmuşdur və onlarda eyni elektrod reaksiyası baş verir. Əgər bu iki elektrodun fiziki xassələri eyni olsaydı, vəni onların standart potensialları eyni olsaydı, onda bu sistemlərin EQ-i sıfıra bərabər olmalıydı. Elektrodları bir-birindən yalnız fiziki xassələrinə görə fərqlənən sistemlər fiziki dövrlər adlanır. Adətən verilən şəraitdə elektrodlardan biri daha davamlı, digəri isə daha davamsız halda olur. Fiziki dövrlərdə elektrodun daha davamsız haldan daha davamlı hala keçmə prosesinin sərbəst enerjisi elektrik enerjisinin mənbəyi rolunu oynayır.

2.Bir sıra elektrokimyəvi sistemdə elektrodlar fiziki xassələrinə, vəsfi kimyəvi tərkiblərinə və elektrod reaksiyasının təbiətinə görə eyni olurlar. Onlar bir-birindən yalnız onunla fərqlənirlər ki, reaksiya iştirakçılarından birinin və ya bir neçəsinin elektrodlarda aktivliyi (qatılığı) eyni olmur. Belə elektrokimyəvi sistemlər qatılıq dövrləri adlanırlar. Bu dövrlərdə elektrik enerjisinin mənbəyi rolunu maddənin daha böyük aktivliyə malik olduğu elektrodun daha kiçik aktivliyə malik olduğu elektroda köçürülmə prosesinin enerjisi oynayır.

3.Elektrodlar bir birindən həm kimyəvi, həm də fiziki xassələrinə görə fərqlənə bilərlər. Bu sistemlər kimyəvi dövrlər adlanırlar. Kimyəvi dövrlərdə elektrik enerjisinin mənbəyi elektrodlarda gedən kimyəvi reaksiyalardır.

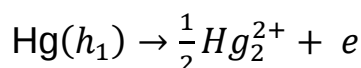
X.19.1.Fiziki dövrlər

1.Qravitasiya dövrləri. Bu dövrlər adətən eyni metaldan hazırlanmış, hündürlükləri bir-birindən fərqlənən iki maye elektrodun təşkil olunur. Elektrodlar həmin metalın duzunun məhluluna daxil edirlər. Belə dövrlərə misal olaraq hündürlükləri h_1 və h_2 olan ($h_1 > h_2$) və HgA məhluluna daxil edilmiş iki cive elektrodun təşkil olunmuş dövrəni göstərmək olar.

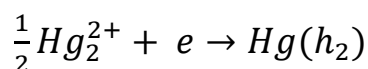
Bu dövrənin sxemi:



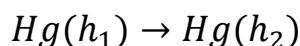
Hündürlüyü daha çox olan elektrodun (h_1) sərbəst enerji ehtiyatı digər elektrodla (h_2) müqayisədə daha çox olduğundan o cive ionu əmələ gətirərək həll olmağa başlayır:



Bu halda enerji ehtiyatı daha az olan elektrodla cıvə ionu yüksüzləşir və metallik cıvə ayrılır:



Məcmuu proses:



Bu öz-özünə gedən proses elektrodların hündürlükləri bərabərləşənə qədər davam edir. Deməli, qravitasiya dövrləri elə sistemlərdir ki, onlarda elektrodların ağırlıq qüvvələrindəki fərqlə əlaqədar yaranmış mexaniki enerji elektrodlarda baş verən reaksiyalar vasitəsilə elektrik enerjisinə çevrilir.

2.Allotropik dövrlər. Bu dövrlərdə eyni bir metalın iki modifikasiyası (M_a və M_b) onun ionkeçirmə qabiliyyətinə malik olan məhluluna və ya ərintisində daxil edilir. Verilən T temperaturunda bu modifikasiyalardan biri davamlı, o biri isə metastabil vəziyyətdə olur (T temperaturu bu metalın faza keçidi temperaturu olmamalıdır, çünki həmin temperaturda hər iki modifikasiya tarazlıqda olur). Təbiidir ki, metastabil vəziyyətdə olan modifikasiya (tutaq ki, M_b) daha çox sərbəst enerji ehtiyatına malik olur. Həmin modifikasiya elementin mənfi elektrodu rolunu oynayır və buna görə də bu elektrodla metal ionlaşaraq məhlula keçir:



M_a elektrodunda isə metal ionlarının yüksüzləşməsi baş verir:

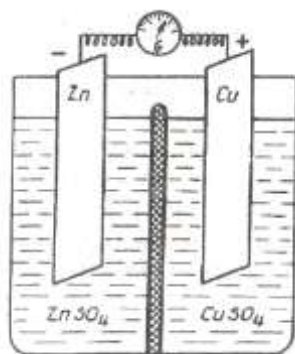


Beləliklə, $M_b \rightarrow M_a$ allotropik dövrəsində reaksiya nəticəsində metalın metastabil M_b modifikasiyasından davamlı M_a modifikasiyasına köçürülməsi baş verir. Digər sözlə, davamsız modifikasiya elektrokimyəvi yolla davamlı modifikasiyaya çevrilir.

X.19.2.Kimyəvi elementlər. Kimyəvi elektrik mənbələri

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi kimyəvi dövrlər potensialəmələgətirici reaksiyaları müxtəlif olan

elektrodlardan təşkil olunmuşdur. Bu dövrlərdə elektrik enerjisi dövrdə reallaşan kimyəvi reaksiyanın enerjisi hesabına yaranır. Kimyəvi dövrəni təşkil edən elektrodlar bir birindən təbiətinə və xassələrinə görə çox fərqləndiklərindən kimyəvi dövrlər də çox müxtəlif olurlar. Cərəyanın çox müxtəlif kimyəvi mənbələri olan ilkin (qalvanik elementlər), ikinci növ (ikincili) sistemlər (akkumulyatorlar) və elektrokimyəvi generatorlar (istilik elementləri) mövcuddurlar.



Şəkil X.12. Daniel-Yakobi elementinin sxemi

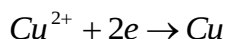
İlkin qalvanik elementlər. Bu elementlər öz tərkiblərindəki reagentlərin (oksidləşdirici və reduksiyaedici) kimyəvi enerjisini bilavasitə elektrik enerjisinə çevirirlər. Bu elementlərdə elektrik hərəkət qüvvəsi elektrodların kimyəvi təbiətinin müxtəlif olması nəticəsində əmələ gəlir. Bu elementlərdə elektrodlarda gedən kimyəvi reaksiyalar nəticəsində potensiallar fərqi yaranır. Qalvanik elementin işi zamanı reagentlər tədricən sərf olunurlar. Sərf olunma başa çatdıqda qalvanik elementin işi dayanır. Əgər qalvanik elementlərdə gedən reaksiyalar dönmə xarakter daşıyarsa, bu cür elementlər dönmə qalvanik elementlər adlanır. Elementin işi zamanı yaranmış tarazlıq vəziyyətini aradan qaldırmaq üçün həmin elementi gərginliyi elementin elektrik hərəkət qüvvəsindən çox olan, istiqamətə elementin işlədiyi istiqamətə əks olan xarici dövrəyə qoşulurlar. Bunlara misal olaraq Daniel-Yakobi elementini göstərmək olar.

1.**Daniel-Yakobi elementi (şəkil X.12.).** Bu element sink və mis elektrodlarından təşkil olunmuşdur. Bu qalvanik elementin elektrodları müxtəlif olduqlarından elektrod reaksiyalarının təbiəti də müxtəlif olur. Bu elektrodları hazırlamaq üçün Zn lövhə $ZnSO_4$ məhluluna, Cu lövhə isə $CuSO_4$ məhluluna daxil edilir. Artıq bizə məlumdur ki, Zn elektrodu Cu elektroduna nəzərən mənfi yüklənir. Bu o deməkdir ki, elementin işi zamanı elektronlar Zn elektrodundan Cu elektroduna keçirlər və nəticədə tarazlıq pozulur. Tarazlığın bərpa olunması üçün elektrolit məhlulları arasında ion mübadiləsi baş verir.

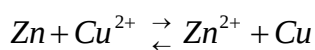
Dediyimiz baxımdan elementin işi zamanı *Zn* atomları elektron verərək lövhədən məhlula keçirlər və *Zn* lövhə bir növ «əriyir».



Cu - elektrodunda isə məhlulda olan Cu^{2+} ionları elektron alaraq *Cu* lövhə üzərində metallik şəkildə yığılırlar:



Bu halda ümumi reaksiya aşağıdakı şəkildə olur:



Qeyd olunanlardan belə nəticə çıxır ki, bu element o vaxta qədər işləməlidir ki, sink lövhə tamamilə ərisin və məhluldakı mis ionlarının hamısı mis lövhə üzərinə yığılsın. Lakin təcrübə göstərir ki, elementin işi bu həddən əvvəl başa çatır. Məsələn burasındadır ki, naqillə birləşdirilməmişdən qabaq $ZnSO_4$ və $CuSO_4$ məhlulları kationlarla anionların qatılıqları bərabər olduğundan elektroneytral olurlar. Lakin elementin işi zamanı bu bərabərlik pozulur:



Nəticədə sink elektrodunda məhlul müsbət, mis elektrodundakı məhlul mənfi yüklənir. Bu vəziyyətdə təbiidir ki, elektronların sinkdən misə keçməsi çətinləşməlidir. Bunu aradan qaldırmaq üçün elektrodları içərisində KCl məhlulu olan duz körpüsü vasitəsilə bir-birilə birləşdirirlər. Duz körpüsü üzrə ionların köçürülməsi yolu ilə məhlulların yükləri bərabərləşirlər. Duz körpüsü içi elektrokimyəvi reaksiyada iştirak etməyən elektrolit məhlulu ilə doldurulmuş şüşə borudur. Adətən, bu məqsədlə elə elektrolitdən istifadə olunur ki, onun tərkibində olan kation və anionun mütəhərrikliyi qiymətcə yaxın olsunlar. Məsələn, $KCl, NH_4 NO_3$.

Elementin yazılışı aşağıdakı kimidir: əvvəlcə daha mənfi potensiala malik olan elektrod və onun daxil edildiyi məhlul, daha sonra duz körpüsü yazılır. Bundan sonra ikinci məhlulun tərkibi və nəhayət, daha müsbət potensiala malik olan elektrod yazılır. Fazaların ayırıcı sərhədləri şaquli xətlərlə göstərilir. Oksidləşmə reaksiyasının getdiyi elektrod anod (sink elektrodu), reduksiya prosesinin getdiyi elektrod (mis elektrodu) isə katod adlanır.



Daniel-Yakobi elementinin elektrik hərəkət qüvvəsi üçün Nernst tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (\text{X. 45})$$

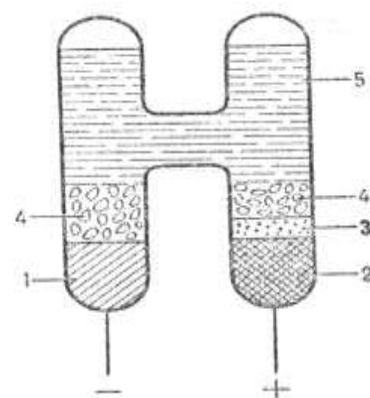
2.Normal Veston elementi – Civə-kadmium elementi(Şəkil X.13.).

Normal element dedikdə adətən müəyyən zaman ərzində yüksək sabitlikli EQ-ə malik olan, ölçmələr məqsədilə istifadə edilən döner qalvanik element nəzərdə tutulur. Bu elementlər laboratoriya şəraitində və sexlərdə istifadə olunan elektrik ölçmə cihazlarının yoxlanılmasında və dərəcələnməsində tətbiq edilir. Elektrolitin qatılığından asılı olaraq doymuş və doymamış normal elementlər mövcuddur. Şəkil –də doymuş normal Veston elementinin sxemi verilmişdir.

Müsbət elektrod: Hg_2SO_4 (3) və kadmium sulfat hidratı $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (4) kristallarından ibarət pastalarla təmasda olan civə (2)

Mənfi elektrod: kadmium sulfat hidratı $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (4) kristallarından ibarət pasta ilə təmasda olan kadmium amalqamı (civədə 8...12,5%) (1)

Elektrolit (5): CdSO_4 məhlulu Bu məhlulə civə sulfatın həllolmasını aşağı salmaqla onun hidrolizinin qarşısını almaq məqsədilə az miqdarda sulfat turşusu (normallığı - 0,03...0,08) əlavə edilir.



Şəkil X.13. Normal Veston elementi

Elementin sxemi: $\text{K (+) Hg, Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-} // \text{Cd}^{2+} / \text{Cd (-) A}$

Anodda (-): $\text{Cd} - 2e = \text{Cd}^{2+}$

Katodda(+): $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

Məcmuu reaksiya: $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$.

Nerst tənliyi:

$$E = E_{sağ} - E_{sol} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{Hg^{2+}}}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{HH_{Hg_2SO_4}}{a_{Cd^{2+}}}$$

3.Mangan-sink duz elementi (Leklanşe elementi). Geniş yayılmış mangan-sink elementlərində maye elektrolit məhlulu olmur (quru elementlər, batareykalar). Bu elementdə sink anod, MnO_2 (pirolizit) ilə qrafit qarışığı isə katod rolunu oynayır. Burada qrafitin rolu cərəvan daşımaqdan ibarətdir. Bu elementdə elektrolit olaraq NH_4Cl + nişasta qarışığından istifadə edilir. Bu element ən çox yayılmış, qeyri-dönər (birdəfəlik) ilkin elementdir. İlkin hallarda bu elementdə maye elektrolit istifadə olunmuşdur. Sonradan nişasta əlavə edilməklə elektrolit bir növ quru hala gətirilmişdir (bu halda adı quru elementdir). elektrolit olaraq qələvi (KOH) yox, duz (NH_4Cl) istifadə edildiyindən həm də duz elementi adlanır.

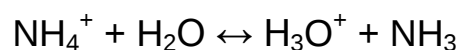
Element işlədikdə (şəkil X.14.) elektronlar xarici elektrik zənciri vasitəsilə mis elektrodundan qrafit milinə keçirlər. Bu halda:

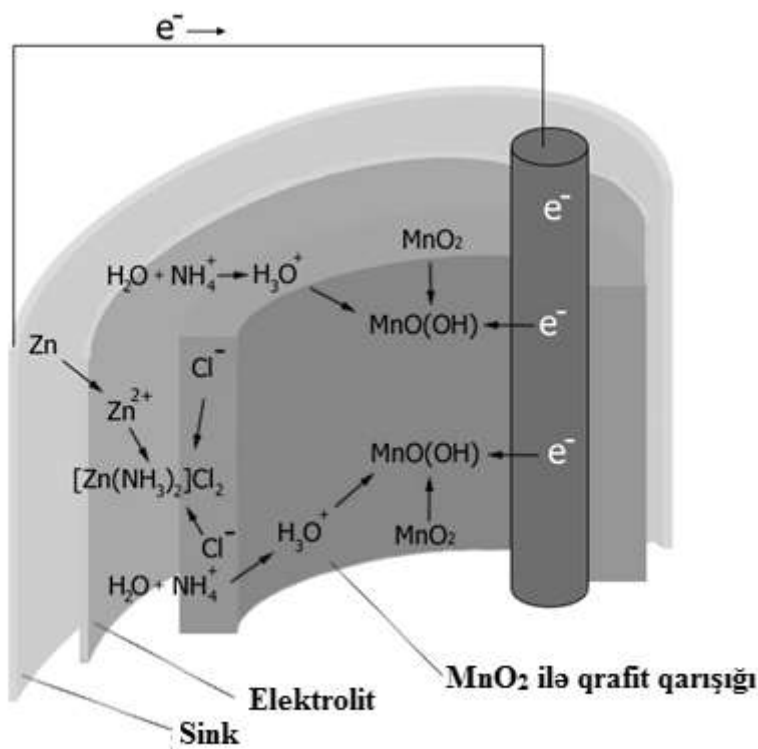
Anodda: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Qrafit milində elektronlar H_3O^+ ionlarının reduksiyasına sərf olunurlar

Katodda: $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

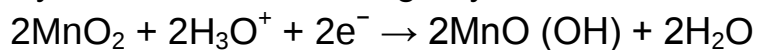
Sistemdə H_3O^+ ionları elektrolitin NH_4^+ ionlarının protolizi nəticəsində əmələ gəlir.





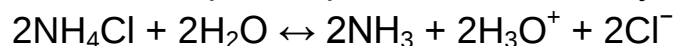
Şəkil X.14. Quru elementdə baş verən proseslər

Elementin korpusu hermetik olduğundan H_3O^+ ionlarının reduksiyası zamanı əmələ gələn hidrogen kənara çıxıb çıxa bilmir və qrafit milinin ətrafında qaz qatı yaradır. Bu proses nəticəsində elektrodun potensialı tarazlıq halı ilə müqayisədə kənara çıxır (elektrodun elektrokimyəvi polyarlaşması) və cərəyan tədricən sönür. Hidrogenin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün kömür elektrodunun ətrafını MnO_2 ilə doldururlar. MnO_2 iştirakında H_3O^+ ionunun reduksiyası nəticəsində hidrogen yox, su alınır:



Beləliklə elektrodun polyarlaşmasının qarşısı alınır. MnO_2 depolyarizator adlanır.

İş zamanı NH_4Cl elektroliti qismən protolitik dissosiasiyaya uğrayır:



Anodda əmələ gələn sink ionları məhlula daxil olaraq çətin həll olan duz əmələ gətirirlər:

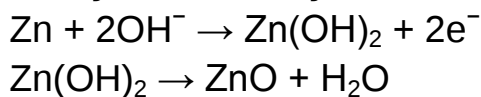


Beləliklə ümumi halda:

Anodda: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
 Katodda: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$
 Elektrolit məhlulunda: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
 Ümumi reaksiya: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$
 “

4. Manqan-sink qələvi elementi (Lüis Urri elementi). Bu elemendə Leklanşe elementindən fərqli olaraq elektrolit kimi qələvidən istifadə edilir. Bundan əlavə duz batareykasından fərqli olaraq qələvi batareykasında anod (mənfi elektrod) poroşok şəklində götürülür ki, bu daşınan cərəyanın miqdarını artırmağa imkan verir.

Anodda sinkin mərhələrlə çevrilməsi baş verir:



Katodda MnO_2 reduksiya olunur: $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$

Ümumi reaksiya: $\text{Zn} + 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{ZnO} + 2\text{KOH} + \text{Mn}_2\text{O}_3$

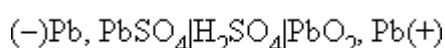
İkiqat kimyəvi dövrlər. Bu dövrlərdə bir birindən yalnız elektrolitlərin aktivliyinə ili sadə kimyəvi dövrə bir ümumi elektroda malik olur. Bu iki dövrə bir biri ilə birinci növ naqıl vasitəsilə vahid dövrə şəklində birləşdirilir. Məsələn, gümüş xlorid və hidrogen elektrodlu iki sadə dövrəni birləşdirib ümumi hidrogen elektroduna malik ikiqat dövrə almaq olar.

Ag $\hat{=}$ AgCl $\hat{=}$ HCl $\hat{=}$ H₂ $\hat{=}$ Pt $\hat{=}$ H₂ $\hat{=}$ HCl $\hat{=}$ AgCl $\hat{=}$ Ag

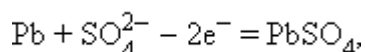
İkincili qalvanik elementlər (akkumlyatorlar). Akkumlyatorlar çoxdəfəli işləmə qabiliyyətinə malik döner qalvanik elementlərdir. Bu qurğularda xarici elektrik mənbəyinin elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir və orada yığılır. Sonradan elementin işi zamanı həmin kimyəvi enerji yenidən elektrik enerjisinə çevrilir. Xarici mənbənin təsiri ilə akkumlyatorlarda kimyəvi enerjinin toplanması akkumlyatorun yüklənməsi, kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsi isə onun boşalması adlanır. Yüklənmə zamanı akkumlyator elektoliz vannası kimi (elektrolizyor), boşalma zamanı isə qalvanik element kimi işləyir. Akkumlyatorun yüklənməsi və boşalması çox dəfələrlə aparıla

bilər. Akkumlyatorlarda anoddan və katoddan ibarət iki elektrod olur. İstər yüklənmədə, istərsə də boşalmada katodda reduksiya olunma, anodda isə oksidləşmə prosesi gedir.

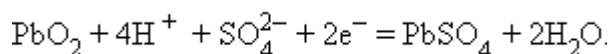
Akkumlyatorların iki tipi geniş yayılmışdır: turşu (qurğuşun) və qələvi tipli akkumlyatorlar. Turşu (qurğuşun) akkumlyatoru. Yüklənmiş qurğuşun akkumlyatorun anodu qurğuşundan, kotodu isə PbO_2 -dən ibarətdir. PbO_2 metalik tip keçiriciliyə malik olduğundan ondan elektrod kimi istifadə etmək mümkündür. Elektrolit kimi H_2SO_4 (32-39%) turşusundan istifadə edilir (bu turşuda PbO_2 və $PbSO_4$ çox pis həll olur). Akkumlyatorun sxemi:



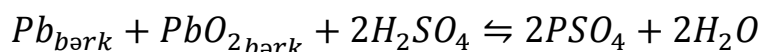
Anod prosesi:



Katod prosesi:



Məcmuu proses:

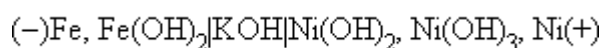


Yükləmə zamanı (tərsinə reaksiya) elektrodlar öz funksiyalarını dəyişirlər: katod anod, anod isə katod olur. Bu akkumlyatorun EQ su və turşunun aktivliklərinin nisbətindən asılıdır:

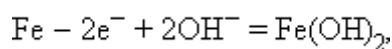
$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}.$$

Akkumlyatorun işi zamanı turşunun qatılığı azaldığından elementin EQ də aşağı düşür. EQ-nin qiyməti 1,85V olduqda akkumlyator boşalmış hesab edilir. EQ-nin daha aşağı qiymətlərində metal lövhələr qeyri-dönər şəkildə $PbSO_4$ -lə örtülür. Bununla əlaqədar akkumlyator dövrü olaraq yüklənir.

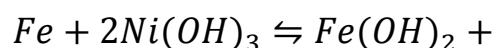
Qələvi tipli akkumlyatorlar. Qələvi dəmir-nikel elektrodunda anod olaraq dəmirdən, katod kimi $Ni(OH)_3$ -dən, elektrolit kimi 20%-li KOH -dən istifadə edilir.



Anodda dəmir oksidləşir:



Katodda $Ni(OH)_3$ reduksiya olunur:

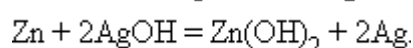
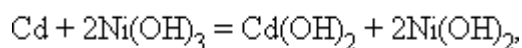


Bu akkumulyator üçün Nernst tənliyində loqarifm altında qatılıqlar yox, reaksiyalarda iştirak edən pis həll olan maddələrin həllolma hasilləri (HH) göstərilir:

$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{HH_{Ni(OH)_3}^2}{HH_{Ni(OH)_3}^2 \cdot HH_{Fe(OH)_2}^2}$$

Qələvi akkumulyatorun EQ qələvinin qatılığından asılı deyil, çünki bu tənlikdə loqarifm altındakı kəmiyyətlər sabit kəmiyyətlərdir.

Kadmium-nikel və gümüş-sink qələvi akkumulyatorlarının işləməsi də analogi olaraq reallaşır.



Müxtəlif elektron qurğularında (mobil telefonlar, planşetlər, noutbuklar) əsasən litium-ion və litium-polimer akkumulyatorlarından istifadə edilir.

Elektrokimyəvi generatorlar (istilik elementləri). İstilik elementi qalvanik elementlə eyni əsaslı olmaqla onun qalvanik elementdən başlıca fərqi ondan ibarətdir ki, bu elementdə elektrokimyəvi reaksiyalarda iştirak edən maddələr sistemə kənardan qeyri-məhdud miqdarda verilir. Yuxarıda göstərildiyi kimi qalvanik elementdə və akkumulyatorda enerji mənbəyi olan maddələrin miqdarı məhdud olur.

İstilik elementlərində də kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsi baş verir. Bunlar elə qalvanik elementlərdir ki, onların köməyi ilə yanacağın oksidləşməsi zamanı ayrılan enerji bilavasitə elektrik enerjisi şəklində ayrılır. Bu elementlərdə elə şərait yaradılır ki, həmin şəraitdə yanacağın yanması adi şəraitdəki yanmaya nisbətən çox yavaş gedir və bunun nəticəsində çox böyük miqdarda kimyəvi enerji elektrikmişinə çevrilir. Bunlarda oksidləşdirici və reduksiyaedici elementdən kənarda saxlanılır və elementin işi zamanı fasiləsiz şəkildə bir-birindən ayrı elektrodla verilir. İstilik elementinin işi zamanı elektrodların sərf olunması baş vermir. Bu elementlərdə reduksiyaedici kimi maye və ya qaz halında hidrogendən, metanoldan, metandan, propandan oksidləşdirici kimi havadan alınan oksigendən istifadə edilir. İstilik elementlərinə misal olaraq propan-oksigen elementini göstərmək

olar. Bu element elektrolit məhlulundan (məsələn. Sulfat turşusu və ya natrium hidrokسيد məhlulu) və iki inert elktroddan (məsələn, platin elektrodundan) ibarətdir. Reaksiya mühitinə propanı anoddan, oksigeni isə katoddan daxil edirlər. Bu zaman baş verən reaksiyalar:

anodda:
$$\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O} - 20\text{e}^- \rightarrow 3\text{CO}_2 + 20\text{H}^+$$

katodda:
$$5\text{O}_2 + 20\text{H}^+ + 20\text{e}^- \rightarrow 10\text{H}_2\text{O}$$

Məcmuu reaksiya:
$$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

Göründüyü kimi, məcmuu reaksiya propanın oksigendə yanma reaksiyası ilə eynidir. Elementin işi zamanı elektrodlar arasında potensiallar fərqi yaranır və elektrodları birləşdirən naqıl üzrə cərəyan anoddan katoda axır. Bu elemendə elektrodların iki rolu var: 1).anod elektronların mənbəyi, katod isə onların tələsi rolunu oynayır; 2).elektrodların səthində propan və oksigen molekullarının atomlara dissosiasiyası baş verir, yəni, elektrodlar bir növ elektrokatalizator rolunu yerinə yetirirlər.

Qələvi hidrogen-oksigen istilik elementi:



M_1 və M_2 – birinci növ naqillərdir (Ag, platin qrupu metalları və s.)

Anodda:
$$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O},$$

Katodda:
$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-.$$

Məcmuu proses:
$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}.$$

İstilik elementlərinin əsas üstünlüklərindən biri ondan ibarətdir ki, onların işi zamanı arzuolunmaz tullantı qazları əmələ gəlmir. Əgər istilik elementi batareyasında yanacağın və oksidləşdiricinin çatdırılması, reaksiya məhsullarının çıxarılması, temperaturun müəvvən qiymətdə saxlanması və nizamlanması üçün qurğular varsa onda belə elementlər elektrokimyəvi generatorlar adlanır. Hidrogen-oksigen generatorlarından adətən kosmik gəmilərdən istifadə edilir. Həmin elementlər kosmik gəmini həm enerji, həm də elementdəki reaksiya məhsulu olan su ilə təmin edirlər.

X.19.3.Qatılıq elementləri

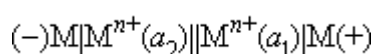
Birinci növ qatılıq elementləri. Bu elementlərdə təbiətə eyni olan, bir-birindən miqdari tərkibinə görə fərqlənən iki elektrod eyni bir məhlula daxil edilir. Bunlara tipik nümunə kimi amalqam dövrlərini göstərmək olar. Bu dövrlərdə

elektrodların bir-birindən fərqi amalqama daxil olan metalın elektrolarlarda aktivliklərinin müxtəlif olmasıdır.

İkinci növ qatılıq dövrləri. Bu elementlərdə iki eyni elektrod eyni bir elektrodun aktivliklərinə görə bir birindən fərqlənən məhlullarına daxil edilir. Elektroların elektrolit məhlulunun hansı ionlarına görə döner olmasından asılı olaraq kation və anion qatılıq dövrləri mövcuddur. Kation qatılıq dövrəsinə müxtəlif aktivlikli KCl məhlullarına salınmış K-amalqamı elektrolarından ibarət dövrəni, anion qatılıq dövrəsinə isə müxtəlif aktivlikli HCl məhlullarına daxil edilmiş Ag,AgCl elektrolarından təşkil olunmuş dövrəni misal göstərmək olar.

Bu növ elektrolarlarda EHQ-ni əmələ gətirən proses elektrolitin daha qatı məhluldan daha duru məhlula köçürülməsidir. Bununla əlaqədar İkinci növ qatılıq dövrləri həm də köçürülmə olan dövrlərə aid edilirilər. İki məhlul arasında ionların köçürüldüyü sərhədd olduğu üçün belə dövrlər həm də maye sərhədli dövrlərə aid edilirilər.

Qatılıq elementlərində elektrolar bir-birindən potensialəmələgətirən ionun M_{a^+} aktivliklərinə görə fərqlənirilər. Nernst tənliyinə görə $a_1 > a_2$ olduqda qatılıq elementinin



EHQ:

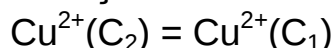
$$E = \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_1 \right) - \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_2 \right) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

İki eyni elektrodan ibarət olan elementlər qatılıq elementləri adlanırlar. Bu elementlərdə eyni bir maddənin hər iki elektrodla reaksiyaya girən oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formalarının aktivliklərinin bərabərəşmə prosesinin işi elektrik enerjisinə çevrilir. Bu elementlərdə iki eyni elektrod eyni bir elektrolitin məhluluna daxil edilir. Bu məhlulda ionların aktivliyi müxtəlif olur. Misal olaraq aşağıdakı elementi göstərmək olar. Bu elementdə iki mis lövhə müs ionlarının aktivlikləri müxtəlif olan ($a_1 < a_2$) məhlullara daxil edilir və məhlullar KCl duz körpüsü ilə bir-birilə birləşdirilir.



Qatılıq elementlərində elektroların işarəsini təyin etdikdə daxil edildiyi məhlulda ionun qatılığı daha çox olan elektrodun işarəsi müsbət qəbul edilir. Yuxarıda sxemi çəkilən elementdə $C_1 < C_2$ bərabərsizliyi ödənilir və elementin işi zamanı sol elektrodla metalın əriməsi (oksidləşərək məhlula keçməsi), sağ elektrodla isə onun reduksiyası baş verir.

Bu elementin işi zamanı baş verən məcmuu proses:



Bu elementin elektrik hərəkət qüvvəsi:

$$E = 0.059/2 \cdot \lg((a_{\text{Cu}^{2+}}(\text{C}_2)) / a_{\text{Cu}^{2+}}(\text{C}_1))$$

Qatılıq elementinin digər formasında bir elektrolit olur, lakin elektrodlar miqdarı tərkibinə görə bir birindən fərqlənirlər. Bunlara amalqam və qaz elementlərini misal göstərmək olar.

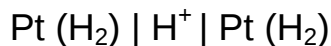
Amalqam qalvanik elementində:



$a_1 > a_2$ şərtində bu elementin elektrik hərəkət qüvvəsi:

$$E = 0.059/Z \cdot \lg(a_1/a_2)$$

İki hidrogen elektrodundan təşkil olunmuş elementdə ümumi elektrolit olur, hidrogenlər isə müxtəlif təzyiqə malik olurlar: ($P_1 > P_2$)



Bu elementin EQ:

$$E = 0.059/2 \cdot \lg(P_1/P_2)$$

Qatılıq elementləri çöküntülərin həllolma hasilinin, kompleksmələgəlmə reaksiyalarının sabitlərinin hesablanmasında və s. geniş istifadə olunurlar.

X.20. Köçürülmə olan və köçürülmə olmayan elementlər

İstər kimyəvi, istərsə də qatılıq qalvanik elementləri diffuz potensialının mövcud olub olmamasına görə (ψ_{L_1/L_2}) köçürülmə olan və köçürülmə olmayan dövrlərə- elementlərə bölürlər. Kimyəvi dövrlər adlanan dövrlərin əksəriyyəti köçürülmə olan dövrlərdir. Çünki həmin dövrlərdə məhlullar(ərintilər, bərf elektrolitlər) ya bilavasitə təmasdadırlar, ya da duz körpüsü vasitəsilə birləşdirillər.

Əgər qalvanik elementdə eyni bir elektrolit məhlulu hər iki elektrod üçün ümumi olursa onda o köçürülmə olmayan element adlanır. Təbiidir ki, bu elementlərdə diffuzion potensial sıçrayışı olmur. Əgər elektrolit məhlulları müxtəlif olarsa onda iki məhlulun təmas sərhəddində ion köçürülməsi baş verir və belə elementlər köçürülmə olan elementlər adlanır.

Köçürülmə olmayan elementlər.

1. Xlorgümüş və xlor elektrodlarından təşkil olunmuş elementin işini nəzərdən keçirək. Bu elementdə hər iki elektrod bir elektrolitə daxil edilmişdir.



Anod reaksiyası: $\text{Ag} - e + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{\text{bərk}}$
 Katod reaksiyası: $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$
 Məcmuu reaksiya: $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}_{\text{bərk}}$

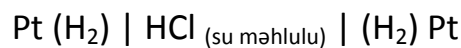
Nernst tənliyini, həmçinin

$a_{\text{Ag}}=1$ $a_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_2}$, şərtini nəzərə alsaq bu elementin EHQ:

$$E = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Ag,AgCl}}^0 + 0,059 \lg P_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}$$

Göründüyü kimi bu elementin EHQ yalnız xlor qazının təziqi ilə müəyyən edilir və o xlor ionlarının qatılığından asılı deyil. Bu element köçürülmə olmayan elementdir, çünki burada diffuz potensialı yoxdur.

2.Qatılıq elementi olan aşağıdakı elementdə:



p_1

p_2

$$p_1 > p_2$$

Sol elektrodada: $\text{H}_2 - 2e + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ \quad P \downarrow$

Sağ elektrodada: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad P \uparrow$

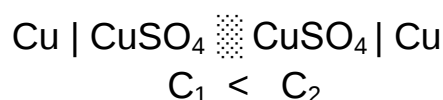
Tarazlıq halında: $(\text{H}_2)_{\text{sol}} = (\text{H}_2)_{\text{sağ}}$

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{və ya:} \quad E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Bu element köçürülmə olmayan elementdir.

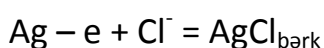
Köçürülmə olan elementlər

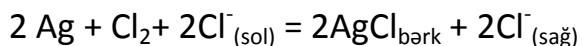
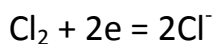
1. Duz körpüsü olmadıqda iki məhlulun sərhəddində aşağıdakı mexanizmlə diffuziya potensialı yaranır.



Sağ elektrodun daxil edildiyi məhlulun qatılığı daha çox olduğundan Cu^{2+} və SO_4^{2-} ionları sol tərəfə diffuziya edirlər. SO_4^{2-} ionlarının mütəhərrikliyi Cu^{2+} ionlarının mütəhərrikliyindən çox olduğundan onlar daha böyük sürətlə diffuziya edirlər və bu səbəbdən daha duru olan məhlulun toxunma sərhəddi mənfi yüklənir. Nəticədə diffuzion ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır. Bu təbəqədəki potensiallar fərqi diffuz potensial adlanır.

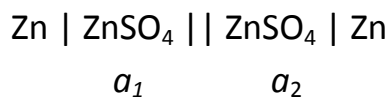
2.Aşağıdakı elementdə EHQ kimyəvi reaksiya nəticəsində yaranır və buna görə də onun qiyməti reaksiyada iştirak edən komponentlərin aktivliklərindən asılıdır.



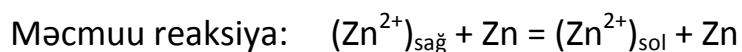


Bu elementdə KCl məhlullarının arasında ayırıcı səth mövcuddur. Buradan aydındır ki, verilən element köçürülmə olan elementdir.

3. Bu qatılıq elementi iki eyni Zn elektrodundan ibarətdir. Məhlullarda isə təbiidir ki, sink ionlarının qatılıqları bir-birindən fərqlidir.



$$a_{\text{Zn}^{2+}} = a_1 \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = a_2 \quad a_2 > a_1$$



$$E = E^{st} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad E^{st}=0$$

Ümumi halda:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Bu element köçürülmə olan qatılıq elementidir.