AZƏRBAYCAN RESPUBLIKASI TƏHSIL NAZİRLİYİ
BAKI DÖVLƏT UNIVERSİTETİ

FİZİKİ KİMYA - 2

fənni üzrə mühazirə materialları

İXTİSAS: kimya; kimya mühəndisliyi

Müəllim: prof.Cəbrayıl Mirzai

B A K I 2020

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 təsidə olub reaksiya məhsulları yaradır. Tərsinə gedən reaksiya zamanı isə reaksiya məhsulları qarşılıqlı təsirdə olub ilkin maddələri əmələ gətirir.

Başlanğıc hal üçün: $\vartheta_d >> \vartheta_t$

ϑ_d -düzünə, ϑ_t - tərsinə gedən reaksiyaların sürətidir.

Müəyyən müddət keçdikdən sonra: $\vartheta_d > \vartheta_t$

Tarazlıq halında: $\vartheta_d = \vartheta_t$.

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

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

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. $\vartheta_d = \vartheta_t$

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:

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

(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:

<u>I.Kütlələrin təsiri qanununun kinetik çıxarılışı.</u>

Aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:

$$H_2(q) + J_2(q) \underset{\vartheta_2}{\overset{\vartheta_1}{\rightleftarrows}} 2HJ \qquad \Delta H^0_{298} = 51{,}88\ kCoul$$

ϑ_1 və ϑ_2 -nin qiyəmətləri:

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

k_1 və k_2 sürət əmsalları adlanır və qatılığın $1\,mol \cdot l^{-1}$ 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: $\dfrac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = \dfrac{k_1}{k_2}$ $\qquad \dfrac{k_1}{k_2} = K$ ilə işarə etsək, onda:

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

K – reaksiyanın tarazlıq sabiti adlanır.

<u>II. Kütlələrin təsiri qanununun termodinamiki çıxarılışı.</u>

Termodinamiki çıxarış üçün $P, T = const$ şərtində aşağıdakı qaz fazada homogen reaksiyanı nəzərdən keçirək:

$$bB + dD \rightleftarrows zZ + lL$$

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.

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

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: $PV = RT; \quad V = \dfrac{1}{P}RT$

Bu ifadəni izobar potensialın qiymətində nəzərə alsaq:

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

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

$G = G^0 + RT \ln \dfrac{P}{P^0}$ $\qquad P^0 = 1$ atm olan halında: $G = G^0 + RT \ln P$

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. Axırıncı ifadəni (VII.5) tənliyində nəzərə alsaq:

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

μ_B və μ_D -nin işarəsi ona görə mənfi götürülür ki, reaksiyanın gedişatı zamanı B və D komponentlərinin miqdarı azalır. Axırıncı 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

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

əvəzləməsi aparsaq, onda yazmaq olar ki:

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

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
$n_i \to i$ - komponentin mol sayı,
V - qaz qarışığının ümumi həcmi;
$C_i \to i$ - 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:

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

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:

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

əvəzləməsini aparsaq:

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

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:

$$2CuO \rightleftarrows 2Cu + O_2$$

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

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

$dG = \sum \mu_i dn_i$ ifadəsində izobar potensialın qiymətini hesabalayarkən 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:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 2G_{Cu} + \mu_{O_2} - 2G_{CuO}$$

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:

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

Bu reaksiya üçün tarazlıq sabitinin ifadəsini yazaq:

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

Tənliyin sağ tərəfindəki ifadə verilən temperaturda sabit kəmiyyət olduğundan:

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

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:

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

$$K'_p = K_P \cdot \frac{P^2_{CuO}}{P^2_{Cu}}$$

əvəzləməsi aparsaq: $K'_P = P_{O_2}$

Bu halda tarazlıq sabiti yalnız qaz fazada olan yeganə komonentin - 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:

$$bB + dD \rightleftarrows zZ + lL$$

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 dəyişməsini yazsaq:

$$\Delta G = \left(z\mu_z^0 + l\mu_L^0 - b\mu_B^0 - d\mu_D^o\right) + RT\left(z \ln P_Z + l \ln P_L - b \ln P_B - d \ln P_D\right) \neq 0$$

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

$$\Delta G = RT\left(\ln \frac{P_Z^z \, P_L^l}{P_B^b \, P_D^d} - \ln K_p\right) \qquad \text{(VII.13)}$$

Anoloji ifadəni izoxor-izotermik proseslər üçün yazaq:

$$\Delta F = RT\left(\ln \frac{C_Z^z \cdot C_L^l}{C_B^b \cdot C_D^d} - \ln K_C\right) \qquad \text{(VII.14)}$$

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

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

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

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

Əgər bu ifadədə

$$\Delta G^0 = \Delta \mathrm{H}^0 - T\Delta S^0$$

qiymətini nəzərə alsaq:

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

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

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

və ya:

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

Axırıncı 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:

$0{,}1 kmolJ_2$ $0{,}1 kmolH_2$ Qarışığın ümumi həcmi: $V = 1m^3$; $T = 717{,}6K$ $K_C = K_P = 0{,}148$

$$HJ \underset{\leftarrow}{\rightarrow} \frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} H_2$$

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 $\Delta H_f^{298} ve \Delta S_{298}^0$ 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 dönər reaksiya üçün:

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

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:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + \Delta G_a \quad (a)$$

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:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + \Delta G_b \quad (b)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + \Delta G_d \quad (d)$$

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

$$CO + \frac{1}{2}O_2 - H_2 - \frac{1}{2}O_2 = CO_2 - H_2O + \frac{1}{2}\Delta G_b - \frac{1}{2}\Delta G_d$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + \frac{1}{2}\left(\Delta G_b - \Delta G_d\right)$$

Bu axırıncı reaksiyanı (*a*) reaksiyası ilə müqayisə etsək:

$$\Delta G_a = \frac{1}{2}\left(\Delta G_b - \Delta G_d\right) \qquad \text{və ya:} \qquad RT \ln Kp_a = \frac{1}{2} RT\left(\ln Kp_b - \ln Kp_d\right)$$

$$K_{Pa} = \sqrt{\frac{K_{P_b}}{K_{Pd}}}$$

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- Helmholts tənliyi: $$\Delta G = \Delta \mathrm{H} + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

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

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

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

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

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

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 $d\ln K_P=\frac{\Delta\mathrm{H}}{RT^2}dT$ formasını temperatura görə inteqrallamaq lazımdır. İqteqrallamanı aparmaq üçün qəbul etmək lazımdır ki, çox kiçik temperatur intervallarında $\Delta\mathrm{H}$ temperaturdan asılı deyil. Onda:

$$\ln K_P=-\frac{\Delta\mathrm{H}}{RT}+B\qquad\text{(VII.20)}$$

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 $\frac{\Delta\mathrm{H}}{R}$ - 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:

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

Buradan belə mühüm nəticə çıxır ki, kimyəvi tarazlıqların öyrənilməsi tək komponentlərin tarazlıq qatılıqlarını müəyyən etməyə yox, həm də reaksiya üçün $\Delta\mathrm{H}$ və ΔS kəmiyyətlərini hesablamağa imkan verir.

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

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

əsasında reaksiyanın izoxora tənliyini çıxarmaq olar.

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

(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 $(\Delta H < 0)$ üçünsə əksinə. Deməli, endotermik reaksiyaların maksimal tamlığı mümkün qədər yüksək temperaturlarda, ekzotermik reaksiyalarınkı isə aşağı temperaturlarda əldə edilir.

VII.6. Tarazlıq sabitinin təzyiqdən asılılığı

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

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

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 diffe-rensiallasaq:

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

Reaksiyanın başlanğıcında: $PV_1 = n_1 RT$; Reaksiyanın sonunda: $PV_2 = n_2 RT$
Onda reaksiya nəticəsində həcmin 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:

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

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

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

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 he-sablanırlar. 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:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \Delta H^0_{298} = -46{,}2 \text{ kSoul/mol}$$

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

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

Hər hansı bir termodinamiki funksiyanı, məsələn,

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

funksiyalarını inteqrallamaq üçün sistemin (cismin) hal tənliyini bilmək zəruridir.
İdeal qazlarda bu halda Mendeleyev-Klapeyron tənliyindən istifadə edilir:

$PV = nRT$ 1 mol üçün: $PV = RT$

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

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

Bu ifadəni inteqrallasaq və ideal qazın hal tənliyini nəzərə alsaq:

$$G = RT \ln P + const$$

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

Əgər standart hal kimi $P^0 = 1atm$ 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 Lüis təzyiqi (*P*) uçuculuq (fuqitivlik) adlanlırdığı 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:

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

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:

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

Onda: $\gamma = 1$.

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

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

$$\frac{d\ln K_f}{dT} = \frac{\Delta \mathrm{H}}{RT^2} \qquad -\Delta G = RT\left(\ln K_f - \ln\frac{f_Z^z \cdot f_L^l}{f_B^b \cdot f_D^d}\right)$$

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

Müvafiq hesabatlar üçün f hər hansı bir standart hala aid edilməlidir. $\lim\left(\dfrac{f}{P}\right)_{p\to 0} = 1$ 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 $P = 1atm$ (və ya qarışığında $P_i = 1atm$) olsun və o özünü ideal qaz kimi aparsın.

Kondensləşmiş fazalar üçün uçuculuq əvəzinə aktivlik kəmiyyətindən istifadə edilir.

$$a = f/f_0$$

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

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

μ_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 kinetikası) və faza çevrilmələrinin sürətini (heterogen proseslərin kinetikası) 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 kinetikası (bir faza) və heterogen reaksiyaların (çox faza) kinetikası 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 müəyyənedici 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.

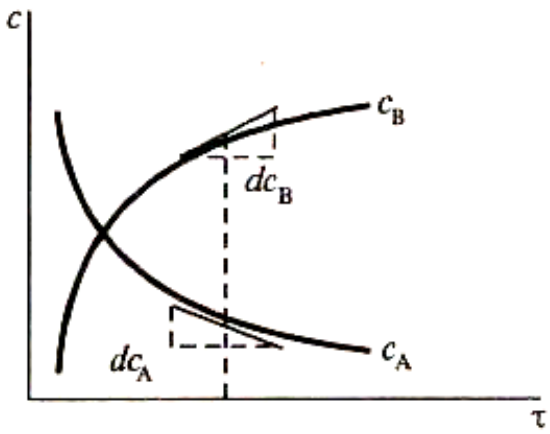
Kinetikalda əsas anlayış sürət anlayışıdır. Sürət dedikdə, vahid həcmdə, vahid zamanda reaksiyaya girən maddə miqdarı nəzərdə tutulur. Sürət vaxtdan asılı olaraq dəyişdiyi üçün onu adətən qatılığın dəyişməsinin zamana görə törəməsi şəklində müəyyənləşdirirlər:

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

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:

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



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 reakisiyanın sürəti reaksiyaya girən maddələrin qatılığı ilə düz mütənasibidir. Hər hansı bir $2A \to P$ çevrilməsi üçün sürətin ifadəsi:

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

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:

$$aA + bB \to sS + rR$$

reaksiyası üçün:

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

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 $A \to P$ tipli reaksiyalar aiddir:

$$CH_3COCH_3 \to CO + CH_3CH_3$$

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

$$2HJ \to H_2 + J_2$$

$$H_2 + J_2 \to 2HJ$$

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

$$2NO + O_2 \to 2NO_2$$

Göründüyü kimi bu təsnifatda reaksiyaların heç birində reaksiya məhsulunda maddələrin sayı nəzərə alınmır. Çünki molekulyarlıq dedikdə, yalnız (eyni anda) reaksiyaya girən 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 üstləri 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 $\omega = const$ 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:

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

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

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = kC$$

$$-\frac{dC}{C} = kdt$$

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

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

$$const = -\ln C_0 \qquad -\ln C = kt - \ln C_0$$

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

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 yaza 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 inteqrallasaq: $-\ln(a-x) = kt + const$

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

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

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

(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)

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

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

t =olan halda *C* =C_0 $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$

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

$$k = \frac{1}{t}\frac{C_0 - C}{C_0C} \quad \text{(VIII.12 a)}$$

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 maddəlrin bu anda mollar sayı müvafiq olaraq (*a*-*x*) mol və (*b*-*x*) mol, qatılıqları isə $\frac{a-x}{V}$ mol/ *l* və $\frac{b-x}{V}$ mo/ *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:

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

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

Bunu nəzərə alsaq:

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

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

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

İnteqrallama aparsaq: $k' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (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:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

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 halı üçün: *C =C₀* $\Rightarrow$ $const = \frac{1}{2C_0^2}$

Onda: $kt = \frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} \Rightarrow k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right)$ (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 tərtibili reaksiyalar üçün sürət sabitlərinin tutuşdurulması mənasızdır və o reaksiyalar üçün yalnız sürətləri müqayisə etmək olar. Ümumi halda reaksiyaya girən

Cədvəl VIII.1

Reaksiya-nın tərtibi	Sürət tən-liyi	İnteqrallamanın nəticələri	ürət sabi-tinin ölçüsü	Qatılığın vaxtdan xətti sılı olan funk-siyası	Yarım arçalanma müddəti
0	$-\frac{dC}{dt}=k_0$	$C_0-C=k_0t$	$\frac{mol}{l\cdot san}$	C	$C_0/2k_0$
1	$-\frac{dC}{dt}=k_1C$	$\ln\frac{C_0}{C}=k_1t$	san^{-1}	$\ln C$	$\ln 2/k_1$
2	$-\frac{dC}{dt}=k_{II}C^2$	$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=k_{II}t$	$l/mol\cdot san$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C_0k_{II}}$
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	$-\frac{dC}{dt}=k_n\cdot C^n$	$\frac{1}{C^{n-1}}-\frac{1}{C_0^{n-1}}=(n-1)k_nt$	$(l/mol)^{n-1}\cdot\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{k_n\cdot(n-1)C_0^{n-1}}$

maddələrin qatılıqları və stexiometrik əmsalları müxtəlif olduqda qatılığın vaxtdan asılılığını müəyyən etmək üçün qatılıq əvəzinə vahid həcmdə reaksiyaya girən 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 $A \rightleftarrows B$ reaksiyaları dönər reaksiyalar adlanırlar. Bu reaksiyalar tarazlıq vəziyyəti alınana qədər gedirlər. Tutaq ki, $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} B$ 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. Axırıncı 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.

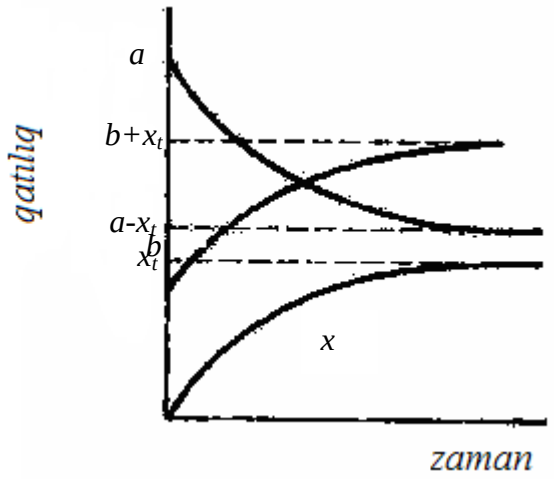
Tarazlıq halında, yəni $\frac{dx}{dt} = 0$ halında (VIII.18) tənliyindən:

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

Birinci tərtib dönər reaksiyalarda reaksiya iştirakcılarının qatılıqlarının dəyişməsi şəkil VIII.2 – də göstərilmişdir. Dönər 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 dönər reaksiyanın kinetik əyriləri



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 impulsla 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 maddədər iki və daha çox istiqamətdə reaksiyaya girsinlər:

$$A \rightarrow B, \quad A \rightarrow C, \quad A \rightarrow D$$

Bu reaksiyalara misal olaraq, Bertole duzunun parçalanmasını göstərmək olar:

$$KCl + {}^{3}\!/_{2}\,O_2$$

$$KClO_3$$

$$^{3}\!/_{4}\,KClO_4 + {}^{1}\!/_{4}\,KCl$$

Bir tərtibli $A \xrightarrow{\omega_1} B$, $A \xrightarrow{\omega_2} C$ tipli paralel reaksiya üçün kinetik tənliyi çıxaraq.

Hər iki reaksiya üçün sürət tənliyini yazsaq:

$$\omega_1 = \frac{dx_1}{dt} \qquad \omega_2 = \frac{dx_2}{dt}$$

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:

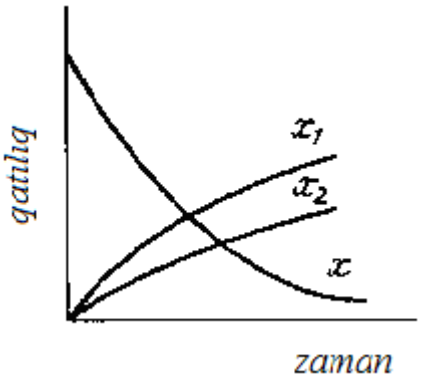
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x)$$

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 mahiyətcə 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 artırılsa 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 radiasiyasi; 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 getməsini 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 kimvəvi qohumluğu çox yüksək olan ($A_1 \gg 0$) hər hansı (1) reaksiyası komponentləri arasında kimvəvi 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:

$$A + B \overset{k_0}{\rightarrow} R$$
$$R + B \overset{k_1}{\rightarrow} P_1$$
$$R + C \overset{k_2}{\rightarrow} P_2$$

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 məhsullarıdırlar.
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 ikinciyə bölsək:

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

Axırıncı ifadədə aralıq birləşmənin qatılığını ıfadə 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 oldunğundan kəsirin 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:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^*$$

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

$$Fe^{2+} + OH^* \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

$$C_6H_6 + OH^* \rightarrow C_6H_5* + H_2O$$

Bundan əlavə radikalların rekombinasiyası baş verir:

$$C_6H_5* + OH^* \rightarrow C_6H_5OH$$
$$C_6H_5* + C_6H_5* \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5$$

Bu mexanizmidən 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 ılə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə son məhsula çevrilir.
Sonda qeyd edək ki, qoşulmuş reaksiyalara bir növ aşağıdakı tip paralel reaksiyaların :

$$A + B \rightarrow M \quad (a)$$

$$A + C \rightarrow N \quad (b)$$

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:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Göründüyü kimi bu reaksiyalarda əvvəlki mərhələnin məhsulu özündən sonra gələn mərhələdə iilkin 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:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O \xrightarrow{k_1} C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[+H_2O]{k_2} 2C_6H_{12}O_6$$

Ümumiyyətlə, götürdükdə bu cür proseslərdə mərhələlərin sayı ikidən çox da ola bilər. Bu cür reaksiyaların kinetikasının öyrənilməsi çox çətindir 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:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad B \xrightarrow{k_2} C$$

Yuxarıda göstərilən birtərtibli ardıcıl reaksiyanın kinetik tənliyini araşdıraq.

Tutaq ki,reaksiyanın başlanğıc anında sistemdə yalnız A maddəsi mövcuddur. Bu sistemə kütlələrin təsiri qanununu və kimyəvi reaksiyaların müstəqil getmə prinsipini tətbiq edək.

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

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

Bu tənliklər sisteminin həlli:

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

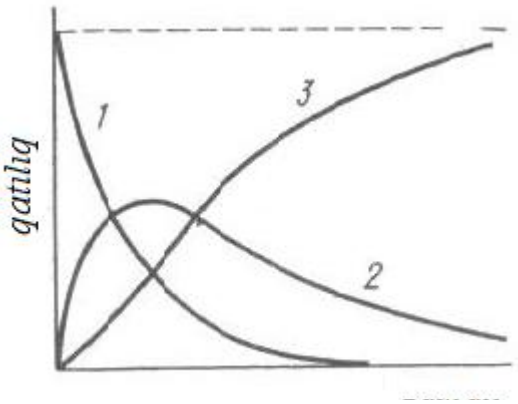
Buradan aralıq maddənin maksimum miqdarına mavafiq olan vaxtı təyin etmək olar:

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

Bu maksimumun qiyməti k_2 / k_1 nisbəti ilə təyin edilir. Əgər $k_2 >> k_1$ 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.

Qarfiki 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.



Şəkil VIII. 4. Birtərtibli iki ardıcıl reaksiyanın kinetik əyriləri

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: $k_2 >> k_1$. Bu cür hallar katalitik

proseslərdə, zəncirvari reaksiyalarda realaşırlar. Bu halda çox tez yaranan rejimdə aralıq maddələr çox kiçik qatılıqlara malik olurlar və onların qatılıqları bir növ stasionar formada qəbul edilməlidir.

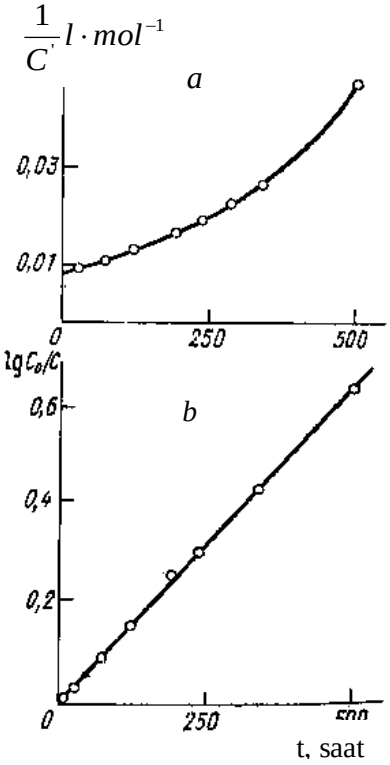
VIII.9. Reaksiya tərtibinin təyin edilməsi üsulları

Reaksiyanın tərtibinin təyin edilməsi zamanı müvafiq kinetik tənliyin həllini asanlaşdırmaq üçün adətən, reaksiyaya girən 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, maillyi 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 $t + 10^0 C$ temperaturu üçün sürət sabiti k_{t+10} olsun. Təcrübə göstərir ki:

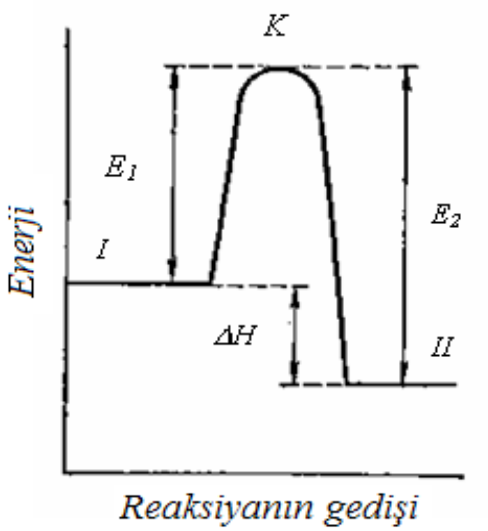
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 \div 4 \quad \text{(VIII.30)}$$

Bu o deməkdir ki, temperatur 10^0 artdıqda, sürət 2-4 dəfə artır. Bu qaydaya Vant-Hoff qaydası deyilir. Sürət sabiti ilə temperatur arasında daha ciddi asılılıq aşağıdakı emprik 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. Akivləşmə 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 molekullar 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, molekulların istənilən toqquşması reaksiya məhsullarının alınmasına gətirib çıxarmır. Yalnız o toqquşmalar aktiv olur ki, o halda molekullar ən azı *K* nöqtəsinə müvafiq enerjiyə malik olurlar. Başqa təsir olmadıqda bu hal molekulların toqquşması zamanı birinin kinetik enerjisinin o birinə verilməsi nəticəsində reallaşır. Molekulların 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 qiymətləndilirmiş 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 Arrenius tənliyi adlanır. k_0- eksponensialönü vuruqdur.

VIII.11. Aktivləşmə enerjsinin hesablanması

Göründüyü kimi Arrenius tənliyində verilən reaksiya üçün iki sabit möv-cuddur. 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:

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

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

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

Aktivləşmə enerjisini qrafiki yolla da hesablamaq mümkündür. (IX. 33*a*) 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 reakiyalarda aktivləşmə enerjisinin qiyməti çox yüksəkdirsə, reaksiya qabiliyyəti yüksək olan radikalların iştirakı ilə gedən reaksiyalarda bu enerjinin qiyməti çox kiçikdir. Məsələn:

$$J_2 + H_2 = 2HJ$$

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

$$OH^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\bullet}$$

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

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

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:

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

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

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

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

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

Bolsman paylanmasına görə aktiv toqquşmaların sayını müəyyən etsək:

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

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:

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

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

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

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

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

Bu tənlikdə:

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

əvəzləməni aparsaq, onda,

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

Bu tənlikdən görünür ki, *k*-fiziki mənaca sürət sabiti deməkdir, çünki qatılığın vahid qiymətində onun qiyməti sürətə bərabər olur. Axırıncı 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 Arrenius 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 -nın parçalanması üçün) sürətin qiymətini hesablayırlar. Daha mürəkkəb reaksiyalar halında bu hesabatlar təcrübə ilə üst-üstə düşmürlər. (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:

I. $A + A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} A^* + A$

II. $A^* \xrightarrow[k_3]{} P$

A^*-aktivləşmiş molekul;
P-reaksiya məhsuludur.

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

$\omega_1 = k_1 \cdot C_A^2$ (VIII.47)

$\omega_2 = k_2 \cdot C_A^* \cdot C_A$ (VIII.48)

$\omega_3 = k_3 \cdot C_A^*$ (VIII.49)

Tutaq ki, reaksiya gedişində elə stasionar rejim seçilib ki, bu rejimdə aktivləşmiş A^* molekullarının qatılığı stabildir. A^* aktiv molekullarının əmələgəlmə sürəti ω_1, ω_2 (A^* molekullarının dezaktivləşmə sürəti) və ω_3 (A^* molekullarının 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:

$$k_2 C_A << k_3$$

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:

$$k_2 \cdot C_A >> k_3$$

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 dəyişməsini izah etmək olar.

VIII.14. Keçid hal (aktiv kompleks) nəzəriyyəsi

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinin çatışmazlıqlarını aradan qaldırmaq məqsədilə praktiki olaraq eyni vaxtda Eyrinq, Polyani və Evans kimyəvi kinetikanın yeni nəzəriyyəsini yaratmışlar. 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" (Eyrinqin termini) əmələ gəlir. Bu nəzəriyyəyə görə reaksiyanın aktivləşmə enerjisi məhz bu keçid halının reallaşması (akriv 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:

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.

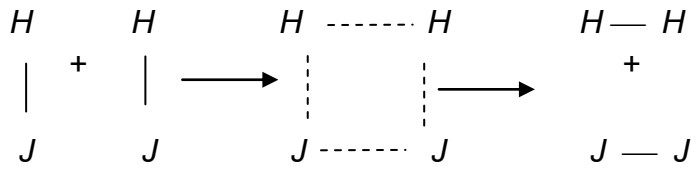
4.Əgər aktivləşmə enerjisi kimyəvi əlaqələrin qırılma enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdırsa onda belə reaksiyalarda yeni əlaqələrin əmələgəlmə və ilkin əlaqələrin dağılma prosesləri zaman etibarı ilə ya tamamilə, ya da qismən üst-üstə düşə bilər.

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

Məlum olduğu kimi kimyəvi reaksiyanın gedişi zamanı ilkin maddələr əsas energetik haldan həyəcanlanmış hala keçirlər. Bu keçid nəticəsində reaksiyaya girən hissəciklərin konfiqurasiyasının və həmin hissəciklərin daxil olduğu reaksiya sisteminin potensial enerjisinin dəyişməsi baş verir. Məsələn,

$$A + BC \rightarrow (ABC)^* \rightarrow AB + C$$

reaksiyanın gedişi zamanı *A* və *B* atomları arasında məsafə azalır. *B* və *C* atomları arasındakı məsafə isə artır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi $(ABC)^*$ sistemin keçid halı, və ya aktiv kompleks adlanır.Sonrakı mərhələdə aktiv kompleks reaksiya məhsullarına parçalanır. Bu deyilənlər əsasında *HJ* – in parçalanma reaksiyası aşağıdakı kimi göstərilə bilər.



Sxemdən göründüyü kimi reaksiyanın gedişi zamanı iki *HJ* molekulunun yaxınlaşması və atomların yenidən qruplaşması nəticəsində iki hidrogendən və iki yoddan ibarət çox davamsız aktiv kompleks (və ya keçid hal) əmələ gəlir. Bu kompleks çox az vaxtda mövcud olur (10^{-13}s) və sonradan reaksiya məhsullarına parçalanır. Belə bir kompleksin əmələ gəlməsinə sərf olunan enerji aktivləşmə enerjisinə bərabərdir. Qeyd edildiyi kimi bu enerji qiymətcə müvafiq rabitələrin qırılma enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdır.

Aktiv kompleks və aktivləşmə enerjisi haqda təsəvvürlər energetik diaqramlar əsasında öz təsdiqini tapırlar. Bu tip diaqramlarda sistemin enerjisinin atomlar arasındakı məsafədən asılılılq 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 enerjsidir.

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 şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalara daha çox xasdır. Sərbəst radikallar az ömürlüdür, lakin buna baxmayaraq, onların mövcudluğu müasir fiziki metodlarla təyin oluna bilir (məsələn, elektron paramaqnit rezonansı metodu ilə). Qeyri-aktiv molekulla 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:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + H_2 \rightarrow HCl + H\bullet$$
$$H\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\bullet$$

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

$$2Cl\bullet \rightarrow Cl_2$$
$$2H\bullet \rightarrow H_2$$

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:

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO\bullet + C_6H_5\bullet + CO_2\uparrow$$

Sərbəst radikallar molekulların toqquşması nəticəsində də yarana bilər:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH\bullet$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow H\bullet + \bullet O_2H$$

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:

$$H\bullet + H + M\ (\text{qarışıq})^* \rightarrow H_2 + M^*$$

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

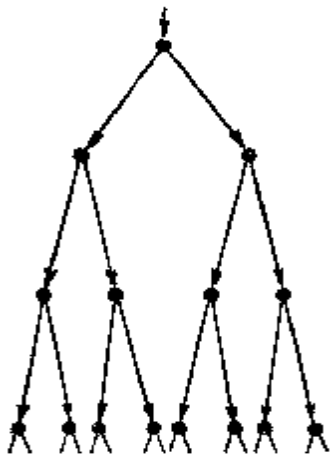
$$H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet HO_2 \quad (\text{həcmdə})$$

$$\bullet HO_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + O_2$$ (reaksiya qabının divarında)

Aşqarların zəncirvari reaksiyanın sürətinin azalmasında digər rolu ondan ibarətdir ki, onlar radikallarla daha az aktivliyə malik olan aralıq maddələri əmələ gətirə bilərlər.
Zəncirvari reaksiya aktiv hissəciklərin reaksiya qabının divarlarına adsorbsiyası zamanı da qırıla bilər. Təcrübə göstərir ki, əgər reaksiya qabının divarları parafin qatı ilə ötürülürsə, 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 mexanizmli olmasına dəlalət edir. HBr sintezi sadə zəncirvari reaksiya olub, çox mürəkkəb tənliklə 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 reakiyalar 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.7 Şaxələnmiş zəncirvari reaksiyanın sxemi

Bu tip reaksiyalara misal hidrogenin yanma reakiyasıdır.

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH\bullet$$ (zəncirin yaranması)

$$\bullet OH + H_2 = \bullet OH + \bullet O$$

$\bullet H + O_2 = \bullet OH + \bullet O$ (zəncirin inkişafı)

$\bullet O + H_2 = \bullet OH + H$

.....

$2H\bullet \rightarrow H_2$

$2OH\bullet \rightarrow H_2O_2$ (zəncirin qırılması)

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 olununur.

VIII.16. Fotokimyəvi reaksiyalar

Adından göründüyü kimi, bu reaksiyalar işığın-elektromaqnit şuasının təsiri altında gedir. İşığın 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:

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

h – işıq kvantı,

M^* - həyəcanlanmış molekuldur.

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

$$AB + h\nu \rightarrow A + B$$

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

$$M + h\nu \rightarrow M^* + e$$

İlkin proseslərdə əmələ gələn aktiv hissəciklər ya adi molekullarla kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olurlar, ya da öz izafi enerjilərini şualanmaya, yaxud istiliyə çevirməklə aktivliklərini itirirlər.

Digər bir halda aktiv hissəcik öz enerjisini başqa bir molekula ötürür, o isə öz növbəsində reaksiyaya daxil olur. Sensibilləşmə adlanan belə proseslərə misal kimi civə buxarının iştirakı ilə molekulyar hidrogenin dissosiasiyasını göstərmək olar.

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg\bullet; \;\; Hg\bullet + H_2 \rightarrow Hg + 2H\bullet$$

Qrotqus və Dreperin müəyyən etdiyi qanuna görə yalnız reaksiya qarışığının udduğu şualanma kimyəvi cəhətcə aktivdir (fotokimyanın I qanunu).
İşıq enerjisinin miqdarı xüsusiyyəti onun intensivliyidir. İntensivlik- vahid zamanda vahid səthə düşən enerjinin miqdarıdır.

$$J = C \cdot n_\nu \cdot h \cdot \nu \quad \text{(VIII.53)}$$

J -intensivlik;
C -işıq sürəti;
$n_\nu - \nu$ tezlikli fotonlarıın miqdarıdır.
Bildiyimiz kimi, intensivliyin işıqudma nəticəsində azalması maddə qatının qalınlığından asılıdır və bu asılılıq ekstremal xarakter daşıyır:

$$J_\nu = J_0 \cdot e^{-\varepsilon C_m l} \quad \text{(VIII.54)}$$

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 molekllların sayı udulan fotonların sayından kəsgin fərqlənir. Bu fərq miqdari baxımından kvant çıxımı γ ilə xarakterizə edilir.

$$\gamma = \frac{n_r}{n_f} \quad \text{(VIII.55)}$$

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:

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

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 dönər olması ilə də əlaqədar ola bilər. Məsələn, yuxarıda göstərilən səbəbdən ammonyakın fotolizinin kvant çıxımı 0,25-ə bərabərdir. Bu prosesin mexanizmi aşağıdakı kimidir.

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2^{\bullet} + H\bullet; \quad NH_2^{\bullet} + H\bullet \rightarrow NH\bullet + H_2$$

$$NH\bullet + NH\bullet \rightarrow N_2 + H_2; \quad NH_2^{\bullet} + H\bullet \rightarrow NH_3$$

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

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \frac{1}{6}(C_6H_{12}O_6) + O_2$$

Bu reaksiya xlorofillə sensibilləşir.

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

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

$$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$$

$$H_2S \rightarrow H_2 + S \quad \text{(benzol məhlulunda)}$$

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

$$HJ + h\nu \rightarrow H\bullet + J\bullet$$
$$H\bullet + HJ \rightarrow H_2 + J\bullet$$
$$J\bullet + J\bullet \rightarrow J_2$$
$$2HJ + h\nu = H_2 + J_2$$

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 $48 \cdot 10^5$ Πa $(47{,}5\, atm)$ təzyiqdə reallaşan və kvant çıxımı 3 olan oksigendən ozonun alınma reaksiyası da misal ola bilər:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^*$$

$$O_2^* + O_2^* \rightarrow O_3 + O\bullet$$

$$\frac{O\bullet + O_2 \rightarrow O_3}{3O_2 + h\nu \rightarrow 2O_3}$$

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

Termodinamiki 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 arasındı 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 akiv 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 sürüşdürə bilməz. Məsələn, katalizatorun iştirak edib etməməsindən asılı olmayaraq 350^0 C temperaturda hidrogen yodidin (HJ) yalnız 19% - i parçalanır. Əgər katalizator tarazlığı sürüşdürsəydi, 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 aqreqat halına görə katalitik prosesləri homogen katalitik proseslərə və heterogen katalitik proseslərə ayırırlar. Homogen katalitik proseslərdə istər reaksiyanın iştirakçıları, istərsə də katalizatorun özü eyni bir aqreqat halında olurlar (adətən maye halında). Misal kimi turşuların iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin oksidləşməsi reaksiyasını göstərmək olar. Əgər reaksiyanın iştriakçıları qaz və ya maye halında, katalizator isə bərk haldadırsa, onda belə proseslər heterogen katalitik proseslər adlanır. Misal kimi dəmir katalizatorunun iştriakı ilə ammonyakın sintezi reaksiyasını götərmək olar.

IX.2. Homogen katalitik reaksiyalar

IX.2.1 Homogen katalizdə aralıq mərhələlər

Bu reaksiyalara misal olaraq aşağıdakılaı 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 qrşılılı 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.

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Bu homogen katalitik reaksiya aşağıdakı 2 mərhələdən ibarətdir.

1. $K_2S_2O_8 + 2HJ \rightarrow J_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4$

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

2. $H_3PO_3 + H_2O + J_2 \rightarrow 2HJ + H_3PO_4$

Bu son mərhələdə yod çevrilməyə məruz qaldığından reaksiya qarışığı 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.

$$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow C + ...$$

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 dönər xarakter daşıyır.

$$A + K \underset{k_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} AK \text{ (aralıq maddə)}$$

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

$$AK + B \xrightarrow{k_3} (AB^*)K \text{ (aktiv kompleks)}$$

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

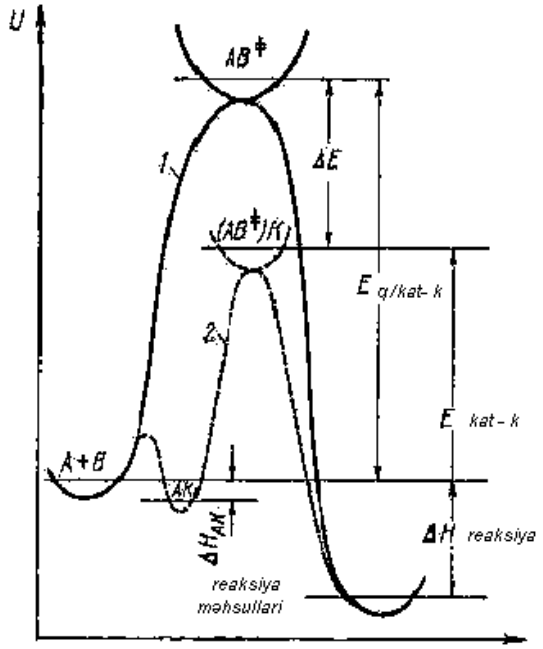
$$(AB^*)K \xrightarrow{k_4} K + C + \text{ (son məhsullar)}$$

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

$$AB^* + K \rightarrow (AB^*)K + \Delta Q$$

$$\Delta Q < 0$$

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).



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

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

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

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

Adətən katalizator tətbiq edildikdə aktivləşmə enerjisinin aşağı düşməsi təxminən $1000\, kkal \cdot mol^{-1}$ tərtibində olur. 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 sürətəlnir. Bu deyilənlər elə hala aiddir ki, (AB^*) aktiv kompleksinin konfiqurasiyası 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 kinetikası (ümumi hal üçün)

Kinetikanı əvvəlki paraqrafda 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.

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

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

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

Buradan:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bu tip aralıq maddələrə Arrenius 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:

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

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:

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$$

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

$$J^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + JO^-$$
$$J + JO^- + 2H^+ \rightarrow J_2 + H_2O$$
$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

Bu halda JO^- ionu Vant – Hoff aralıq maddəsidir.
1. Tiosulfat ionunun MoO_4^{2-} ionunun iştirakı (katalizatorluğu) ilə H_2O_2 ilə oksidləşməsi:

$$S_2O_3^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O$$

Reaksiya aşağıdakı mərhələlərlə gedir.

$$MoO_4^{-2} + 4H_2O_2 \rightarrow MoO_8^{2-} + 4H_2O$$

$$MoO_8^{2-} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + MoO_4^{2-}$$

Bu halda MoO_8^{2-} Arrenius 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 Arrenius 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 trixlorsirkə 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 akspetoru olan maddələrə isə əsas deyilir. Turşu və əsasları ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə əlaqələndirilər.

$$\underset{\text{turşu}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{proton}}{H^+} + \underset{\text{əsas}}{A^-}$$

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 əsasi xassə gostərməyəcəkdir. Bu cür həlledici aproton həlledici adlanır. Əgər həlledici protonun akspetoru olarsa, onda həllolan maddə turşu xassəsi göstərəcək. Bu cür həlledicilər protofil həlledicilər adlanır.
Turşunun suda məhlulu 2 cüt qoşulmuş turşu və əsasdan ibarətdir.

$$\underset{\text{turşu}}{AH} + \underset{\text{əsas}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{turşu}}{H_3O^+} + \underset{\text{əsas}}{A^-}$$

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.

$$\underset{\text{əsas}}{NH_3} + \underset{\text{turşu}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{turşu}}{NH_4^+} + \underset{\text{əsas}}{OH^-}$$

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, $Sn\,Cl_4$, BF_3, $Al\,Cl_3$, $Zn\,Cl_2$ 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 deyiliri 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:

$$H_3O^+ + :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:H \rightarrow H_2O + H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:H$$

$$H_3O^+ + :\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\overset{\overset{H}{\cdot\cdot}}{N}}:H \rightarrow H_2O + H:\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\overset{\overset{H}{\cdot\cdot}}{N}}:H$$

turşu əsas

Turşuların iştirakı ilə sürtələnən 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 Lüis 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 Lüis 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 Lüis turşusu və əsası iştirak edirsə onda belə proseslər elektrofil-nukleofil proseslər adlanırlar. Xüsusi hallarda trimolekulyar toqquşma nəticəsində ümumi turşu-əsasi və elektofil-nukleofil katalizi eyni zamanda (sinxron) reallaşa bilər. Belə mexanizm puş-pul mexanizmi adlanır.

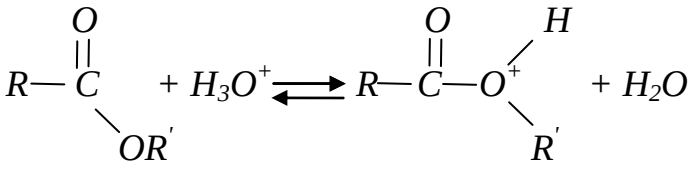
IX.4. Spesifik turşu və əsasi kataliz

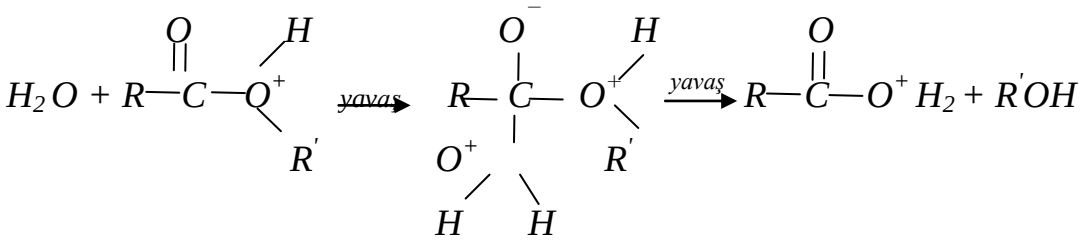
Spesifik turşu katalizinə misal olararq mürəkkəb efirlərin hidrolizi reaksiyalarını göstərmək olar. Qüvvətli turşu məhlulunda bu reaksiya yalnız hidroksonium ionlarının hesabına sürətlənir. Bu reaksiyanın sürət tənliyi aşağıdakı kimidir.

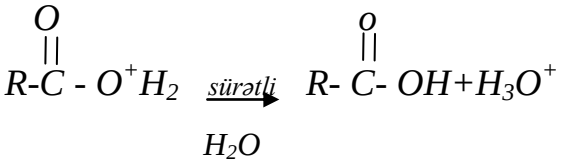
$$\omega = k_{H^+}\left[H_3O^+\right][S] \qquad \text{(IX.10)}$$

[S] substraktın – mürəkkəb efirin qatılığıdır.

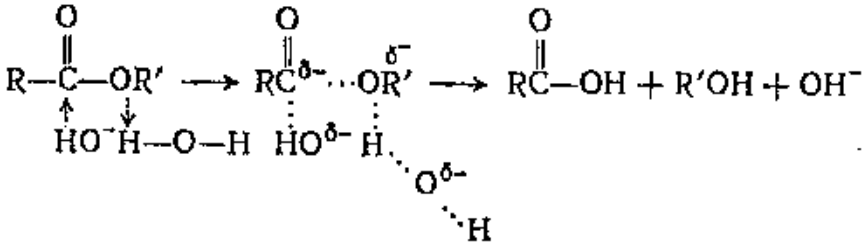
Bu reaksiyada proton sürətlə hidroksonium ionundan spirtin oksigen atomuna keçir. Sonra isə su molekulunun karbonil qrupunun karbon atomuna nukleofil həmləsi nəticəsində ion tipli aralıq birləşmə əmələ gəlir ki, o da sonradan parçalanaraq spirtə və müsbət yüklü turşu ionuna (hidroksonium tipli) çevrilir:







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.

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

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz sxemlər göstərir ki, spesifik turşu katalizi zamanı prosesin aralıq mərhələlərində protonun birləşməsi və qopması, spesifik əsasi kataliz halında isə hidro

ksil 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

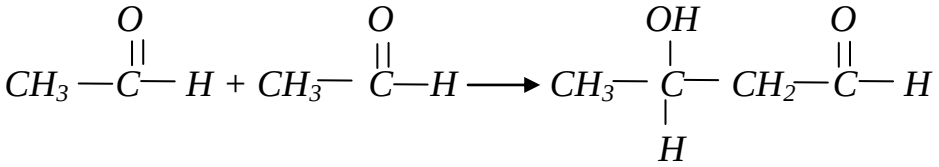
Spesifik turşu katalizində olduğu kimi ümumi turşu katalizi protonun substraktın molekulunun reaksiyada iştirak edən hissəsinə daxil olması və su molekulunun elektron həmləsindən ibarətdir. Fərq ondadır ki, burada protonun donoru hidroksonium (H_3O^+) ionu deyil, istənilən HA turşusu ola bilər. Ümumi 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 olararq 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 aralıq S^+ aktiv ionunun əmələgəlmə prosesinin yavaş getməsi ilə xarakterizə olunur. Ümumi əsasi katalizə misal olaraq karbonat turşusu iştirakında nitroaminin parçalanması reaksiyasını göstərmək olar.

$$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

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

$$k = k_O + k_1\left[CH_3COO^-\right] \qquad \text{(IX.12)}$$

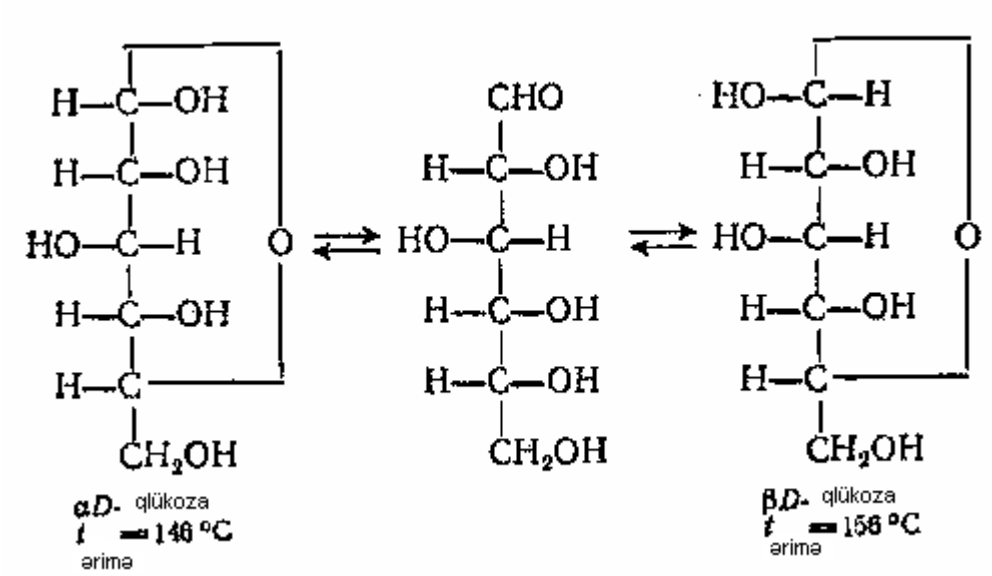
Elə reaksiyalar var ki, şəraitdən asılı olaraq həm spesifik əsasi kataliz, həm də ümumi əsasi kataliz mexanizmi ilə gedə bilər. Bunlara misal kimi aldol kondensləşməsini göstərmək olar.



u reaksiya zamanı əsasi katalizatorların iştirakı ilə iki aseton 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 qruluşa 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-əsasi katalizə asetonun yodlaşması reaksiyası da misal ola bilər.

$$CH_3COCH_3 + J_2 \rightarrow CH_3COCH_2J + HJ$$

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

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

IX.7. Elektrofil və nukleofil kataliz

Sərbəst elektron cütünə birləşə bilən, yəni elektron cütünün akseptoru ola bilən birləşmələr (Luis turşuları) katalizator kimi o vaxt əhəmiyyətli olurlar ki, onların əmələ gətirdikləri kompleks yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olsunlar. Təcrübələr göstərir ki, aproton turşular proton turşuların katalitik təsir göstərdiyi reaksiyalarda da katalitik aktivliyə malikdirlər. Bəzi hallarda hətta, aproton turşuların aktivliyi proton turşuların aktivliyindən böyük olur. Bu zaman əmələ gələn komplekslər ion xarakterlidir və bəzi hallarda dissosasiya edərək kation tipli aralıq məhsul əmələ gətirirlər. Tipik aproton turşulara misal olaraq bor və alminium hallogenidlərini, sink və qlay xloridlərini göstərmək olar. Bəzi

hallarda metal ionları da (Fe, Cu, Zn) özünü aproton turşu kimi aparır. Bu halda aktiv aralıq məhsul ionun substraktla ikimərkəzli qarşılıqlı təsirindən alınır və xelat tipinə malik olur. Substrakt olaraq efirlərin və ikikarbonlu tuşuların amidlərini və amin turşuları göstərmək olar.

Sərbəst elektron cütünə malik olan maddələr (Lüis əsasları), bir sıra reaksiyalarda əsasi katalizator kimi aktivlik göstərirlər. Nukleofil katalizin, ümumi əsasi katalizdən fərqi ondadır ki, əsasi kataliz zamanı protonun ayrılması baş verir, nukleofil katalizdə isə yox.

IX.8. Kompleks birləşmələr katalizi

Keçid metal komplekslərinin iştirakı ilə aşağıdakı mühüm sənaye prosesləri gedir: hidrogenləşmə, oksidləşmə, doymamış birləşmələrin hidratlaşması, izomerləşmə. Bəzi təsnifatlarda yuxarıda adları çəkilən prosesləri koordinasion kataliz qrupunda birləşdirirlər. Bu proseslərdə katalizator kimi keçid metal kompleksləri istifadə olunur. Bu birləşmələrin unikallığı ondadır ki, keçid metalları doymamış *d* orbitinə malikldir və onlar reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən asılı olaraq elektron cütünün donoru (əsasi xassə), həm də akseptoru (turşu xassəsi) rolunu oynaya bilərlər.

Keçid metal kompleksləri ilə katalizə olunmuş bir çox homogen katalitik reaksiyaların iştirakçılırı özlərini mərkəzi atomun ətrafında toplanmış liqandlar kimi aparır. İki maddənin bir koordinasiya dairəsinə eyni zamanda daxil olması onların qarşılıqlı təsirini, yəni kimyəvi aktın reallaşmasını əhəmiyyətli dər

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.

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad \Delta H \approx 430 kC/mol \text{ (homolitik)}$$

$$H_2 \rightarrow H^+ + H^- \qquad \Delta H \approx 140 kC/mol \text{ (heterolitik)}$$

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 katalizatorlarıdırlar.
Bu reaksiyaların nəticəsində metalların oksidləşmə dərəcəsi dəyişməz qalır:

$$Me(II) + H_2 \rightarrow Me(II)H^- + H^+$$

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

$$A^-(q) + A(q) \rightarrow A(q) + A^-(q) \qquad \text{(a)}$$

Müxtəlif tip hissəciklər iştirak edən reaksiyaları halında isə:

$$A^-(q) + B(q) \rightarrow A(q) + B^-(q) \qquad \text{(b)}$$

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:

$$M^{z+} + M^{(z-1)} \rightarrow M^{(z-1)} + M^{z+}$$

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

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

$$C_2H_4 + PdCl_4^{-2} + H_2O \rightarrow CH_3CHO + 4Cl^- + 2H^+ + Pd$$

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

$$4Cl^- + Pd + 2Cu^{2+} \rightarrow PdCl_4^{2-} + 2Cu^+$$

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

Qeyd etdiyimiz kimi bir çox reaksiyalar bioloji katalizatorun - fermentlərin iştirakı ilə gedir. Sənaye katalizatorları ilə müqayisədə fermentlər katalitik daha aktivdirlər və yüksək spesifikliyi və seçicilikləri ilə fərqlənirlər. Məsələn, üreaza fermentinin molekulu karbamidi hidrogen ionundan 10^{14} dəfə tez hidrodiz edir. Fermentlərin yüksək effektliliyi onların quruluşu ilə ihaz olunur. Onlar, peptid rabitəsi ilə birləşmiş müxtəlif aminturşulardan əmələ gələn yüksək molekullu zülallardan ibarətdir. Fermentlərin tərkibində $COOH, NH_2, NH, OH, SH$ və s. polyar qruplar vardır.

Müxtəlif aminturşuların növbələşməsi qaydası biokatalizatorun ilkin quruluşunu təyin edir. Lakin, ferment molekulu xaotik hərəkət nəticəsində əyilir, buna görə də polipeptid zəncirin müəyyən sahələrində molekullararası qarşılıqlı təsir yaranır və nəticədə hidrogen rabitəsi əmələ gəlir:

$$-N-H....O-C- \; ; \; -\langle\bigcirc\rangle-OH...O-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R; \quad R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-O...HN_2-R$$

Beləliklə, fermentin yeni quruluşu əmələ gəlir ki, onun yaranması da sistemin Hibbs enerjisinin minimumuna cavab verir. Molekulun aktiv mərkəzi daxilinə yalnız müəyyən quruluşa malik olan molekullar girə biləcəyi matrisə bənzəyir.

Reaksiya tipinə görə ayrı-ayrı qruplara aid edilən minlərlə ferment məlumdur. Onlar aşağıdakı reaksiyalarda katalizator kimi iştirak edə bilərlər: oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları (oksidoreduktazlar), qrup köçürülməsi ilə gedən reaksiyalar (transferazlar), izomerləşmə reaksiyaları (izomerazlar) və iki molekulun birləşməsi reaksiyaları (sintetazlar).

Tərkibinə metal ionları daxil olan fermentlər, metallofermentlər adlanır. Əgər fermentin tərkibindən metal ionu çıxarılarsa, katalizator öz aktivliyini itirir ki, bu da metal ionunun fermentin aktiv mərkəzinə möhkəmlik verməsinə dəlalət edir.

Məlumdur ki, fermentin aktivliyi mühitin pH-dan və temperaturdan asılıdır. Biokatalizatorlar qüvvətli əsas, qüvvətli turşu mühitində öz aktivliklərini itirirlər, temperaturun artması isə onların aktivliyini də artırır. Beləliklə, reaksiyanın sürəti Arrenius tənliyinə uyğun olaraq artır. Məlumdur ki, fermentlər 0-40^{0}C temperatur intervalında aktivdirlər. Lakin 70^{0}C -dən yuxarı temperaturda zülalların denaturasiyası baş verir və ferment öz katalitik təsirini itirir.

Qeyd etdiyimiz kimi, katalitik proses katalizatorun tərkibində olan aktiv mərkəzlərdə gedir. Fermentin katalitik təsirinin əsas şərti aktiv mərkəzin və substratın quruluşunun uyğun olmasıdır.

Katalitik proseslərdə fermentlərdən istifadə etmək sənaye katalizatorlarına nisbətən daha sərfəlidir, çünki onlar adi təzyiqdə və otaq temperaturunda aktivdirlər. Fermentlərin aktivliyi aktivizatorlardan, inhibitorlardan, katalitik zəhərlərdən, mühitin xüsusiyyətlərindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

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, ammonyakın sintezi və s.

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

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

Heterogen katalizdə də katalizatorun aktivləşməsi, inhibirləşməsi və zəhərlənməsi mühüm yer tutur. Axırıncı halda katalizatorun səthində davamlı kimyəvi birləşmə yaranır. Təbiidir ki, xüsusi səthin artması ilə ilə katalitik aktivlik artır. Lakin dispersləşmə dərəcəsi artdıqca aktivlik azala da bilər. Məsələ 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 xaotikliyi azaltmasını nəzərə alsaq, onda bu proses sistemin entropiyasının azalmasına gətirib çıxarmalıdır, yəni adsorbsiya ekzotermik prosesldir:

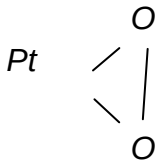
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$$

Katalizatorun səthi energetik nöqteyi 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 proseslərdir. 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 Arrenius tənliyi ilə verilir.

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

Qeyd edək ki, diffuziya prosesi üçün *E*- nin qiyməti $\sim 1000 - 2000\, kol \cdot mol^{-1}$ 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 səhəsində 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.



Pt-H ; N_i *- H* ; *Pd-H*

Dediklərimizdən belə çıxır ki, katalizatorun təsirinin zəruri şərtlərindən biri onun reagentlərindən biri və ya bir neçəsi ilə kimyəvi qohumluğa malik olmasıdır. Məsələn, hidrogenləşdirmə və dehidrogenlşədirmə katalizatoru kimi istifadə olunan $Pd, Pd, Ni\ Cu$ katalizatorları böyük miqdarda hidrogeni adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir.

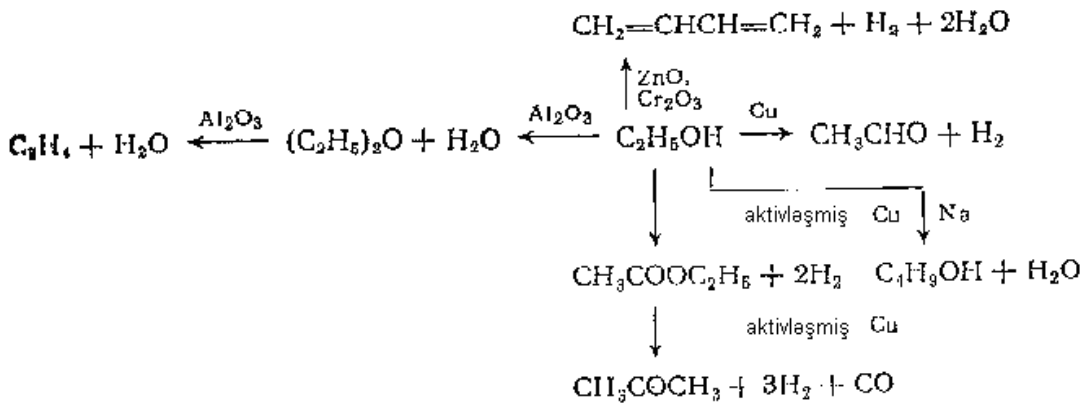
Hidratlaşdırma və dehidratlaşdırma katalizatorları kimi istifadə olunan Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$ katalizatorları su molekulu ilə hidrat kompleksləri yaradırlar. Onların dehidratlaşdırma təsiri H_2SO_4 ilə eynidir. Anoloji vəziyyət oksidləşdirmə katalizatorlarına da aiddir. Məsələn, bu məqsədlə istifadə edilən Pt və Pd katalizatorları oksigenlə səthi kompleks yaradır. Katalitik təsirin effektliyini müəyyən edən faktorlardan biri aralıq maddənin çox kiçik davamlılığa və yüksək aktivliyə malik olmasıdır. Misal kimi Fe_3O_4 üzərində sintez qazn alınmasını göstərmək olar.

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4} CO_2 + H_2$$

Bu proses aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

1. $4CO + Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 4CO_2$
2. $4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$

Katalizatorun çox mühim xüsusiyyətlərindən bir onun spesifik təsirə 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 CO_2 ilə zəhərlənməsini, qeyri dönər zəhərlənməyə isə Pt-nin H_2S və PH_3-lə zəhərlənməsini göstərmək olar. Arzuolunmaz proses hesab olunan zəhərlənmə prosesi başqa bir halda lazımi məqsədlə istifaə oluna bilər. Məsələn, benzol mühitində aşağıdakı katalitik proses reallaşır.

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3$$

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

Elə maddələr var ki, onların özü verilən reaksiyalarda katalitik aktivliyə malik olmasa da, bu maddələrin az miqdarda sistemə əlavə edilməsi ktalizatorun aktivliyini əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Belə maddələr promotor adlanırlar. Məsələn CH_3OH – ın *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 (matrissa) maddələr üzərinə adsorbsiya edilir. Belə katalizatorlar adsorbsion katalizatorlar adlanır. Daşıyıcı kimi çox inkişaf etmiş səthə malik olan maddələrdən istifadə edilir: karbon, silikagel, alümogel, azbest, şüşə və s. Daşıyıcıların digər bir rolu katalizatorun zəhərlənməyə, yüksək temperaturlara qarşı davamlılığını artırırmaqdan ibarətdir. Çox yüksək temperaturlarda (adətən katalizatorun proseslərdən əvvəl regenerasiyası zamanı) katalizatorun parçalanması, kristal haldan amorf hala keçməsi baş verə bilər.

<u>Ümumi halda heterogen katalizdə katalitik təsir aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.</u>

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 desorbdsiyası (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 gedəninin sürəti ilə müəyyən edilir.

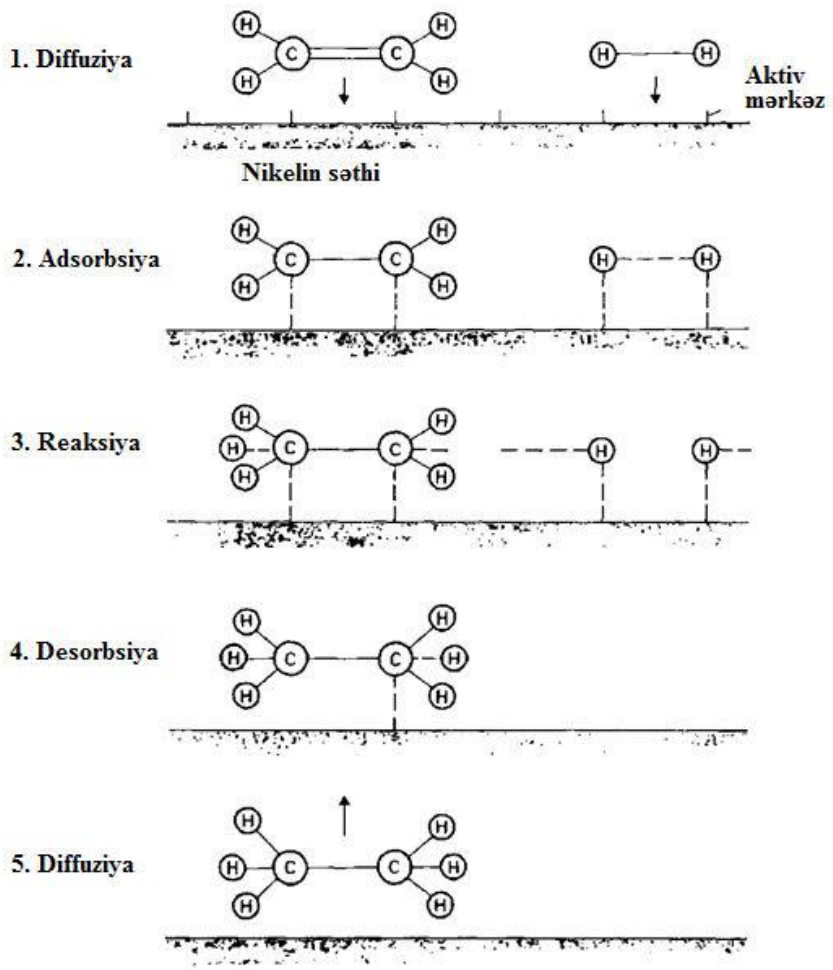
IX.11.2.Katalitik təsirin nəzəriyyələri

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 katalızator 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 ansambllar nəzəriyyəsi (Kobozev)
6.Elektron nəzəriyyəsi (Volkenşteyn)
7.Ifrat 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, yaxçı adsorbentlər heç də həmişə yaxşı katalizator olmurlar. Bu nəzəriyyə inkişaf etdirələrək göstərilmişdir ki, katalizatorun səth qüvvələri adsorbsiya olunmuş molekullardakı 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 açağıdakı 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, sonda 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 girəcək hidrogen atomar şəkildə adsorbsiya olunur.

$$C_2H_4(qaz) + H_2(qaz) \frac{Ni}{400K} C_2H_6(qaz)$$

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 saxlanılması (səthə “bağlanılması”) 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 dönər prosesdir

–Davamsız aralıq birləşmə nisbətən az sürətlə reaksiya məhsullarına və katalizatora parçalanır

–Prosesin ümumi sürəti aralıq birləşmənin qatiliği 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 ammonyakın sintezi reaksiyasını nəzərdən keçirək.

Bu reaksiyanın mexanizmi Temkin tərəfindən təklif olunmuşdur.

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

$$Z^*+N_2 \leftrightarrow ZN_2$$

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

$$ZN_2+H_2 \rightarrow ZN_2H_2$$

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

$$ZN_2H_2+H_2 \rightarrow ZN_2H_4$$

$$ZN_2H_4+H_2+Z \rightarrow 2(Z\text{--}NH_3)$$

IV mərhələ. $Z\text{--}NH_3$ kompleksi neytral birləşmədir, o asan parçalanır və nəticədə ammonyakın desorbsiyası baş verir.

$$Z\text{--}NH_3 \rightarrow Z^* + NH_3$$

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

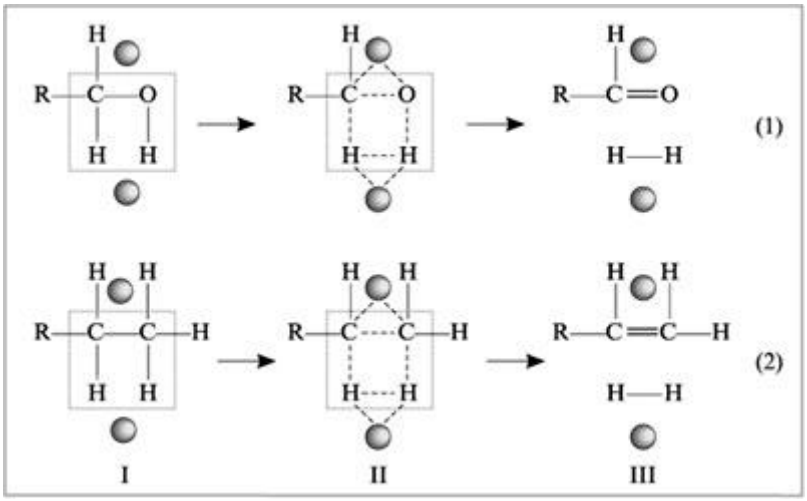
İlk dəfə olaraqTeylor göstərmişdir ki, metal katalizatorlarında aktiv mərkəz rolunu kristal qəfəsə bilavasitə daxil olmayan metal atomları oynaya bilərlər. Təbiidir ki, həmin atomların aktivliyi həcmdə yerləşən atomlara nisbətən daha yüksək olmalıdır və buna görə də o atomlara bir növ sərbəst radikal 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 molekullarla çoxlu sayda aralıq reaksiyalara daxil olur və nəticədə son məhsul yaranır. Bu nəzəriyyəyə görə katalitik proseslərdə həmin rolu bir növ radikaldan təbıətcə fərqlənən 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 multipletlik 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.

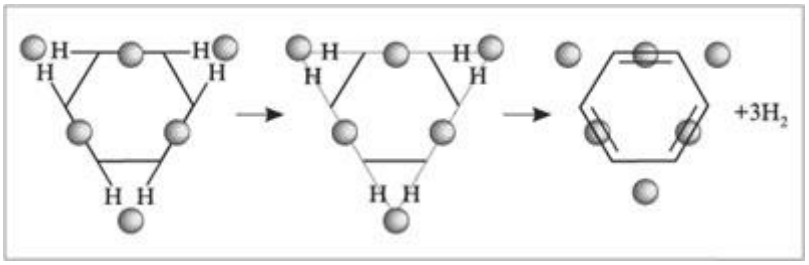
I.Quruluş (həndəsi)uyğunluğu. Bunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, katalitik reaksiyanın getməsi üçün reaksiyaya girən molekullarda və katalizator səthində molekulların fəza düzümü elə olmalıdır ki, molekulların reaksiyada iştirak edən atomları valent bucaqlarının saxlanması şərti ilə katalizatorun müvafiq atomları üzərində otura bilsinlər. Multipletlik 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 multiplet adıanırılmlşdlr. Katalizatorun multipletə daxil olan atomlarının sayı 2 (dublet), 3 (triplet), 6 (sekstet) ola bilər. Beləliklə, üzvi kimyada heterogen katalitik reaksiyaları tam şəkildə bu multipletlər və onların səthdə yerləşmə ardıcıllığı 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 adladırmışdır).
Multipletlər içərisində daha tez-tez rast gəlinəni dublet tipidir. Balandinə görə katalitik aktivliyin daşıyıcısı kristallık fazadır. Bununla belə defektli quruluşda mövcud ola biləcək rentgenamorf kristal qəlpələri də aktiv mərkəzlər qrupuna daxil ola bilər. Bu halada 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 sxemı
1 – RCH_2OH spirtinin dehidrogenləşməsi; 2 –RCH_2CH_3 alkanının dehidrogenləşməsi
Metal atomları – qara dairələr; İndeks qrupları – dördbucaqlı çərçivələr

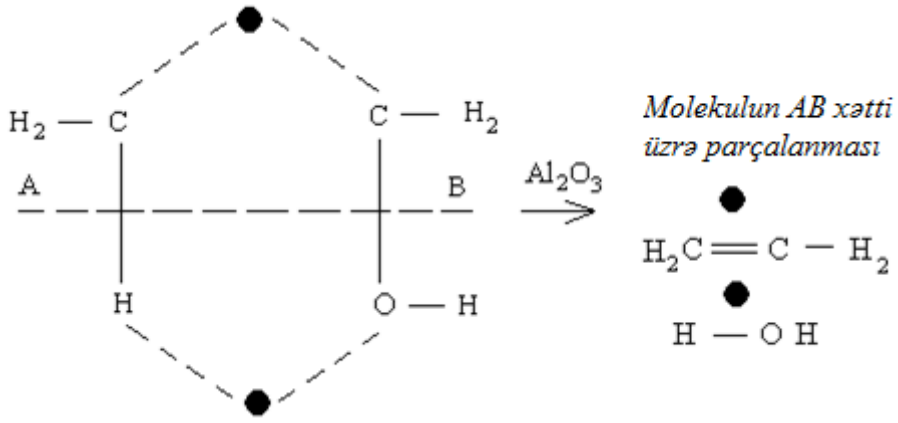
Multiplet nəzəriyyə aromatik birləşmələrin və tsikloalkanların katalitik hidrgenləşmə-dehidrgenləşmə reaksiyalarının mexanizmini vermişdir. Tsikllərin 6 üzlü həlqələri VIII б qrupunun əksər metallarının (Pt,Ni,Pd) və onların ərintilərinin (Ni+Co, Ni+Fe) kristallik tillərin sekstetləri ilə izomorfdur. Məlumdur ki, üzvi substratların altı üzlü həlqələləri katalizator səthinə nisbətdə müstəvi orientasiyaya malikdirlər. Bu halda reaksiyaya girən molekulun demək olar ki, bütün atomları mahiyyətcə indeks qrupunun elementləri olurlar. Digər sözlə onların hamısı sekstet aktiv mərkəzlə kimyəvi kimyəvi əlaqələr yaradırlar (şəkil IX.4.).

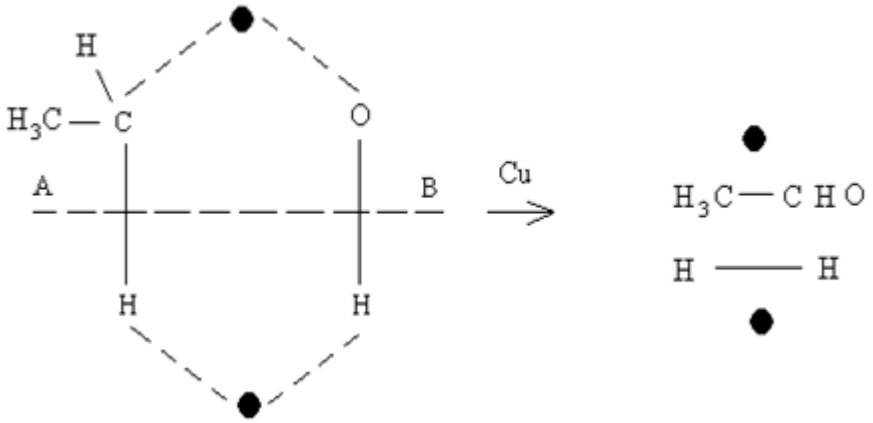


Şəkil IX.4.Tsikloheksanın sekstet aktiv mərkəz üzərində dehidrogenləşməsi

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 konfiqurasiyaya malik olurlar. Bunun nəticəsində eyni bir maddənin müxtəlif katalizatorlar üzərində çevrilmə məhsulları da müxtəlif olur. Buna misal olaraq etil spirtininm 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.

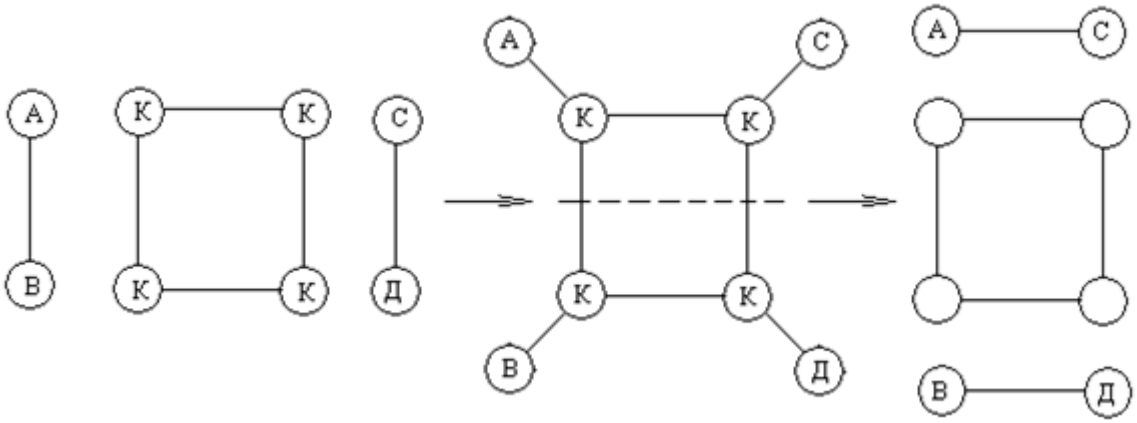




Multiplet nəzəriyyə əsasən mürəkkəb molekulların iştirakı ilə gedən reaksiyaları izah edə bilir. *O-B* tipli reaksiyalar bu nəzəriyyə əsasında izah edilə bilmir.

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

reaksiyasının kvadruplet mexanizmi üzrə reallaşma sxemi:



Multipletlik 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 göstərirlər.
Multipletlik nəzəriyyəsində katalitik aktivliyin maşahidə olunması üçün həndəsi uyğunluq zəruri olsa da kifayət deyil. Məsələn, misdə atomlararası məsafə 0,256 нм-ə bərabərdir və o aktiv hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə katalizatorları olan Pt(0,277 нм) ilə Ni(0,249 нм) 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.

<u>Energetik uyğunluq.</u> 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.

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

$Q_{A,B,K}$ – asdorbsiya olunmuş AB molekulunda atomlar arasındakı əlaqəni qırmaq üçün sərf olunan enerjidir.
Aşağıdakı tənlikləri yazaq:
$AB=A+B-Q_{AB}$ – AB molekulunda əlaqəni qırmaq üçün sərf olunan enerji
$A+K=A[K]+Q_{AK}$ – səthdə əmələ gələn A–K əlaqəsinin enerjisi
$B+K=B[K]+Q_{BK}$ – 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 molekulu 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 molekulu adsorbsiya olunduqda A – B əlaqəsi tamam 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 multiplet kompleksin əmələgəlmə istiliyinin ($Q_{ə.g}$) ifadəsini yazaq

$$AB+CD \xrightarrow{katalizator} AC+BD$$

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

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 multiplet kompleksinin əmələ gəlməsi olacaqdır
Əgər $Q_{ə.g.} > Q_{p.}$ olarsa onda reaksiyanın limitləyici mərhələsi multiplet 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 minimium qiymətinə, katalizatorun maksimal aktivliyinə $Q_{ə.g.}= Q_{p.}$ şərti uyğun gəlir.
(IX.15.) və (IX.16.) tənliklərini toplasaq:

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

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

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

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 daşıması onunla əlaqədardır ki, multipletlik nəzəriyyəsindəki tənliklər əlaqələrin tam qırılmasını nəzərdə tutur, həqiqətdə isə həmin əlaqələr yalnız deformasiyaya uğrayırlar. Bununla əlaqədar

Balandin aralıq multiplet kompleksin əmələgəlmə və parçalanma istiliklərininin aktivləşmə enerjisindən asılılığını ifadə etmək üçün (IX.19.) formulunu təklif etmişdir:

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

– işarəsi reaksiyanın endotermiki olduğunu göstərir
E– aktivləşmə enerjisinin təcrübi təyin olunan qiymətidir
¾ - göstərir ki, əlaqə tam qırılmır, yalnız deformasiyaya məruz qalır.

Multipletlik nəzəriyyəsinin üstünlükləri

–Heterogen katalizdə, əsasən də heterolitik reaksiyalarda (hidrogenləşmə, dehidrogenləşmə, dehidratlaşma və s.) müşahida 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-oksidin oksidləşməsini, etilenin hidrogenləşməsini, inert alüminium və silisium oksidləri üzərinə çox az miqdarda (1%-dən az) hopdurulmuş metallar iştirakı ilə ammonyakın sintezini və s. göstərmək olar. Ümumi əsaslarına aktiv ansambllar nəzəriyyəsi multipletlik nəzəriyyəsinə yaxındır. Əgər multipletlik nəzəriyyəsi katalitik aktivliyi kristal quruluşla əlaqələndirirsə, aktiv ansambllar nəzəriyyəsinə görə aktivlik kristalönü törəmələrlə bağlıdır Nəzəriyyənin əsas müddəasına görə kataliz prosesi katalizatorun səthində aktiv ansambllar adlandırılan atomlar qrupu üzərində reallaşır. Müasir terminologiyaya görə aktiv ansambl kiçik metal klasterləridir.Aktiv ansambl dedikdə mahiyyətcə 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 tədqiqatlar 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 müddəa 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 ansambli yaradırlar

<u>Nəzəriyyənin çatışmazlıqları:</u>

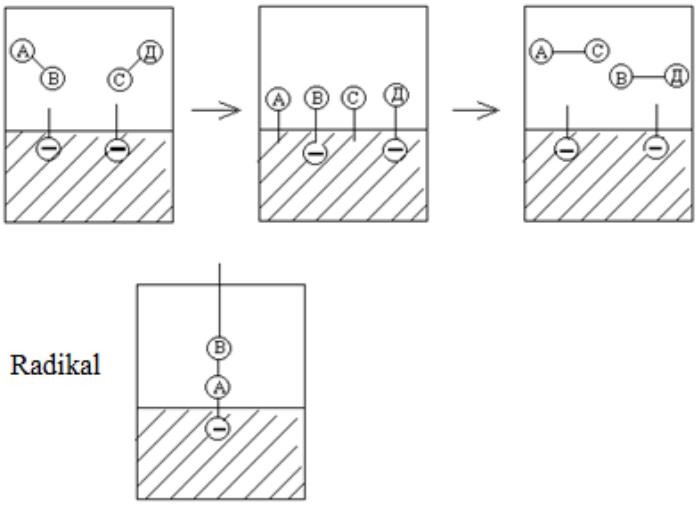
1.Nəzəriyyə kristallik katalizatorlara tətbiq oluna bilmir. Belə ki, bu nəzəriyyə əsasında hesablanmış aktivlik təcrübi yolla alınmış qiymmətlərdən qat-qat aşağı olur
2.Nəzəriyyə katalitik proseslərin mexanizmini izah edə bilmir

IX.11.9.Yarımkeçiricilərdə 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...* $3d^8\ 4s^2$

4*d* və 5*d* 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 katalizatordan reaksiyaya girən maddəyə keçməsidir (sxem aşağıda)



Bu nəzəri təsəvvürlərə görə yarımkeçirici səthinin katalitik təsiri səthdə xemosorbsiya olunmuş molekulların elektonlarla 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 yarımkeçiricinin səthi ilə müxtəlif təbiətli əlaqələr əmələ gətirə bilərlər: 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: ansambllar, qəfəs defektləri, potensial çuxurlar və s. Sistemin verilən haldan davamlı hala keçməsi zamanı ifrat doyma kimi qəbul edilir və o İzafi 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 doumalar
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 kataliazotor 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 şərtilə maksimal yüksək temperatur oblastında (komponentlərin əriyərək 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 miqdari 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 işlənib-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 akivləşmə 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 edilirsə ki, xüsusi aktivliyi təyin edən əsas faktor kimyəvi tərkibidir, onda o elementin Mendeleyev cədvəlindəki vəziyyəti ilə müvafiq katalızatorun aktivliyi arasında əlaqəni müəyyən etmək mümkündür.
2.Xüsusi katalitik aktivliyin katalizatorun hazırlanma üsulundan asılı oımadığı 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 Almaniyada 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 qazlaşdırıl masından 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 ammonyakın alınması da bu sahədə əsas proseslərdəndir.

Turşu katalizi. Neftin krekinqi prosesində tətbiq olunan alümosilikat katalizatorlarının aktivliyi onların səthində Brensted və Lüis 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 bərklililiyi 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 stirila qədər dehidrogenləşdirilməsidir. Bundan əlavə sənaye səviyyəsində propanın, butanın və digər alkanların dehidroçenləşdirilməsi 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 İkiqat təsirli katalizatordur.

Katalitik polimerləşmə. Olefinlərin katalitik polimerləşməsi ilə quruluşca nizamlı qurluşa 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 quruplar 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 reallaşırlar.

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

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

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

katod	anod
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$	$4OH^{-} \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e$
$2H_3O^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O + H_2$	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

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 realksiyalar 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·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 əsaslandırmışdır. Bu nəzəriyyəyə görə:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

prosesi baş verirsə, dissosiasiya sabiti:

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

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

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

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

Tutaq ki, elektrolit məhlunda *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 αNn olacaqdır. Bu sistemdə hissəciklərin ümumi sayı:

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

Göstərilən məhlul üçün izotonik əmsalın qiyməti:

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

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

$$H^+OH^- \rightleftarrows H_2O$$

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 edilirlər.

Dissosasiya 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 dissosasiya (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.

ARRENİUS NƏZƏRİYYƏSİNİN ƏSAS NÖQSANLARI

1. Bu nəzəriyyə dissosiasiya prosesinin səbəblərini açmadı. Məsələ burasındadır ki, (+) və (-) yüklü ionlar Arreniusun göstərdiyi kimi bərk maddə məhlula keçəndə yaranmırlar. Onlar artıq elektrolitin ion qəfəsində mövcuddurlar. Onların məhlula keçməsi zamanı solvatlaşma (həlledici 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 həlledici molekulları arasında qarşılıqlı təsir artdığından elektrik keçiriciliyinin ölçülmüş qiyməti α -nın dəqiq müəyyənləşdirilməsində istifadə edilə bilməz.
4. Arrenius göstərmişdir ki, $0 \le \alpha \le 1$ 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 fərqin 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 molekulları 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-Hükkel 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 Lüis fiziki kimyaya aktivlik anlayışını daxil etmişdir.

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

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:

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

Binar elektrolit üçün:

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

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

Məhlulların qatılığının müxtəlif ifadə formalarından asılı olaraq aktivlik əmsalının müxtəlif ifadələrndən 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.
<u>Məhlulun ion qüvvəsi. İon qüvvəsi qaydası (Lüis və Rendalın ion qüvvəsi qanunu).</u>
Güclü elektrolitlərin məhlullarının qatılıqlarını tək aktivliklə yox, həm də ion qüvvəsi ilə xarakterizə etmək olar. Aktivlik (a) məhlulda yalnız bir elektrolitin qatılıgını xarakterizə edir. Lakin ion qüvvəsi vasitəsilə yalnız bir deyil, bir neçə elektrolitin də qatılıgını ifadə etmək

mümkündür. Beləliklə ion qüvvəsi məhlulda bütün elektrolitlərinin qatılıgını ifadə etməklə bərabər həm də ionlar arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə alır.

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

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2}\,\Sigma m_i\, Z_i^2 \qquad \mathrm{I} = \frac{1}{2}\,\Sigma C_i\, Z_i^2 \qquad \text{(X.5)}$$

$m_i = v_i m$ *i* ionunun molyal qatılıgıdır,

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 Lüis 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 emprik qayda 0,01 mol/kq qatılığa qədər tam ciddi şəkildə, 0,1 mol/kq qatılığıa qədərsə təxminən ödənilir (şəkil 1).

0,01 -0,1 mol/kq qatılıqlar oblastında aşagıdakı qanunauyğunluqlar mövcuddur:

1. $lg\gamma_\pm - \sqrt{I}$ asılılığı xətti xarakter daşıyır, çünki $\gamma_\pm$ yalnız *I*-dən asılı olub, ionun təbiətindən asılı deyil;

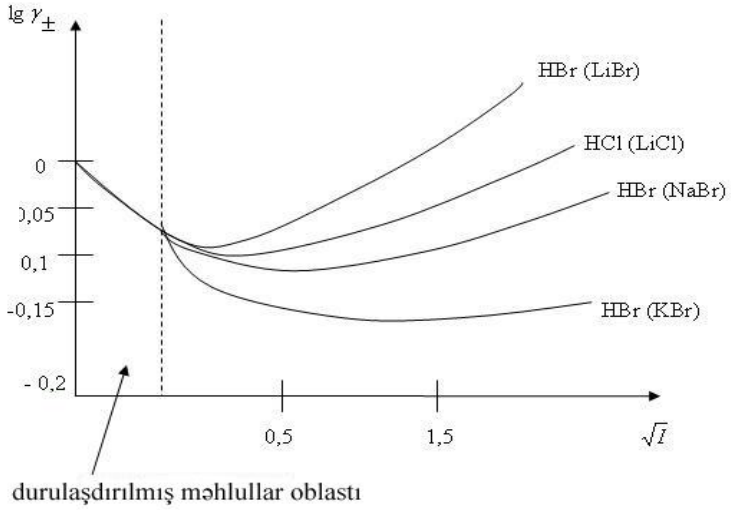
2. Eyni valentlik tipinə aid olan birləşmələr üçün $\gamma_\pm$ eynidir, çünki kiçik qatılıqlar oblastında $lg\gamma_\pm - \sqrt{I}$ düz xətlərinin mailliyi (bucağın tangensi) bir-birinə bərəbərdir (şəkil 1).

1923-cü ildə Debay və Hükkel qüclü elektrolit məhlullarının elektrostatik nəzəriyyəsini vermişlər. Bu nəzəriyyə yalnız güclü elektrolitlərin durulaşdırılmış məhlullarına aiddir və onun əsas müddəaları aşagıdakılardır:

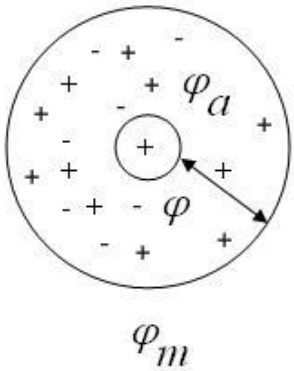
1.İonlar arasındakı məsafə ilə müqayisədə həmin ionların öz ölçüləri nəzərə alınmaya bilər, cünki müvafiq məhlullar durulaşdırılmış haldadır.

2.İonlar arasında yalnız kulon qarşılıqlı təsiri nəzərə alınıb, digər qarşılıqlı təsir formaları (ion-dipol qarşılıqlı təsiri, hidrogen rabitəsi hesabına assosiatların yaranması və s.) nəzərə alınmır.

Şəkil X.1. 25^{0}C-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 qarşılıalı 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 xalotikliyini artıran istilik hərəkətinin birgə təsirləri nəticəsində yaranır.

Xarici elektrik sahəsinin təsiri olmadıqda ion atmosferi kürə 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) <u>İon atmosferinin potensialı</u>. 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) <u>İon atmosferinin effektiv radiusu (*r*).</u> 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.
<u>*Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin 1-ci yaxınlaşması (və ya Debay – Hükkelin sərhəd, son hədd qanunu).*</u>
Bu qanuna görə:

$$lg\gamma_{\pm} = -A\,|Z_+Z_-| \cdot \sqrt{I} \qquad (X.6)$$

I – məhlulun ion qüvvəsi
Z_+, Z_- - kation və anionun yükləri
A – temperaturdan (T), sıxlıqdan (ρ), həlledicinin (ε_o) və məhlulun (ε) dielektrik nüfuzluğundan asılı olan sabitdir.
Ayrı - ayrı ionların aktivlik əmsallarını hesablamaq üçün aşağıdakı tənlikdən istifadə edilir:

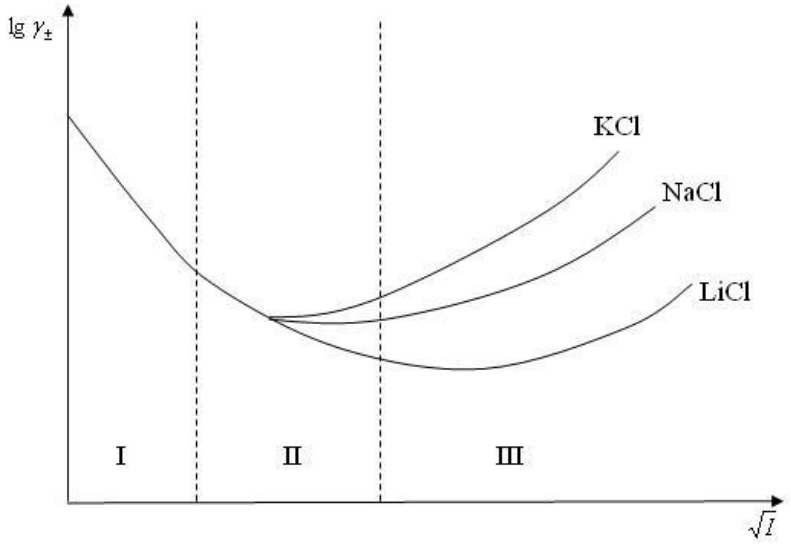
$$lg\gamma_{\pm} = -A\ Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \qquad \text{(X.6a)}$$

25^0C-də sulu məhlullarda: $A = 0{,}510 mol^{\frac{1}{2}} \cdot kq^{-1}$

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

$$lg\gamma_{\pm} = f(\sqrt{I})$$

asılığı xətti xarakter daşıyır və bu 2 şəklində təsvir edilən əyrilərin başlangıc sahələrinə uyğun gəlir (şəkil 2, I.).



Şəkil X.3. Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin yaxınlaşmaları

Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin 1-ci yaxınlaşmasından çıxan nəticələr:

1. Elektrolitlərin güclü durulaşdırılmış məhlullarında eyni valentllik tipinə aid olan bütün birləşmələr üçün $\gamma_{\pm}$ eyni qiymətə malik olur.

$$tg\varphi = -A\ |Z_+Z_-| = const$$

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 emprik qaydasını nəzəri olaraq əsaslandırır.

Debay – Hükkelin 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 – Hükkel 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

$$lg\gamma_{\pm} = \frac{-A\ |Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad \text{(X.7)}$$

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 məna daşımır və o yalnız nəzəriyyəni təcrübi nəticələrə yaxınlaşdıran bir əmsaldır. Çox duru məhlullar üçün azırıncı tənlikdə məxrəcdə $(1 + aB\sqrt{I})$ kəmiyyəti 1 ilə müqayisədə nəzərə alınmır və bu tənlik Debay – Hükkel nəzəriyyəsinin son hədd qanununun tənliyinə çevrilir.

Debay – Hükkel nəzəriyyəsini 2-ci yaxınlaşmasının tənliyi Hüntelberqin təxmini (təqribi) tənlliyidir:

$$lg\gamma_{\pm} = \frac{-A\,|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad \text{(X.7a)}$$

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 elə sahəsinə uyğun gəlir ki, həmin sahədə I-nin artası ilə $\gamma_{\pm}$ aşağıdakı formul üzrə artır (şəkil 2, III.)

$$lg\gamma_{\pm} = \frac{-A\,|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI \qquad \text{(X.8)}$$

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:

$$lg\gamma_{\pm} = \frac{-A\,|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI + DI^2 \qquad \text{(X.8a)}$$

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 (fasiləsiz) 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 nüfüzluluğu ilə muqayisədə məhlulun dielektrik nüfüzluluğunun dəyişməsi nəzərə alınmır.Həqiqətən də məhlul yarandıqda dielektrik nüfüzluluğun 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. Aydındır 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 olnmasına 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 məlundur 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:

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad \text{(X. 9)}$$

R - müqavimət

ρ - xüsusi müqavimət

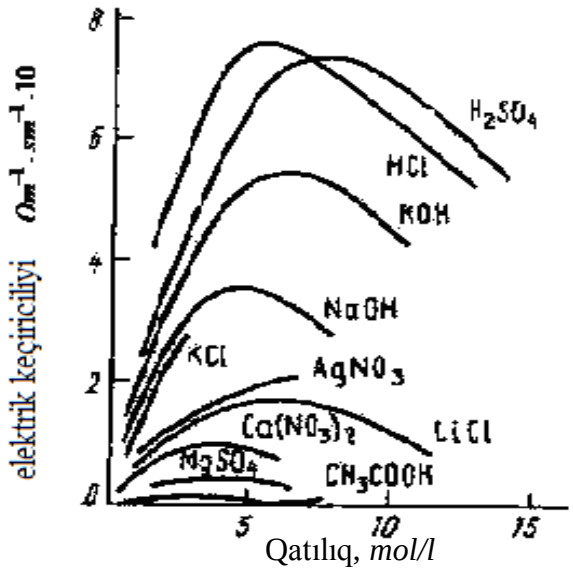
l - naqilin uzunluğu

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, 1*v*/sm gərginlikdə en kəsiyi 1sm^2, uzunluğu 1sm olan naqildən 1 san müddətində keçən elektrik miqdarı nəzərdə tutulur. Digər sözlə, xüsusi keçiricilik 1 sm^3 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



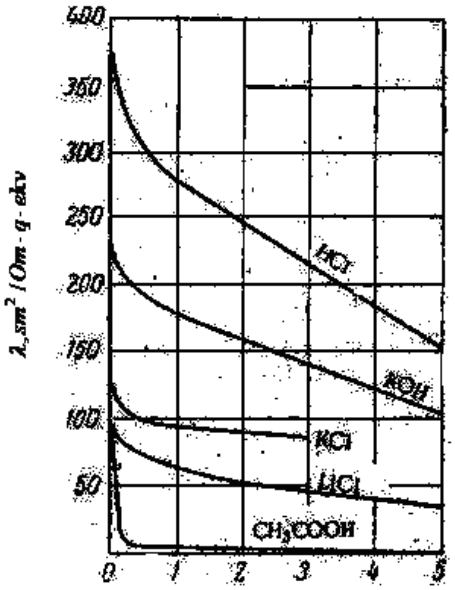
Güclü elektrolitlərdə qatılığın müəyyən qiymətindən sonra χ-nın azalması onunla əlaqədardır ki, qatılığın artması ilə ion atmosferinin yaranması nəticəsində ionların mütəhərrikliyi aşağı düşür, yəni keçiricilik azalır. Şəkildən göründüyü kimi, zəif elektrolitlərdə $\chi = f(C)$ asılılığı, ekstremal xarakterə 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 keçiriciklə 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 məhllullarının ekvivalent elektrik keçiriciyinin qatılıqdan asılılığı



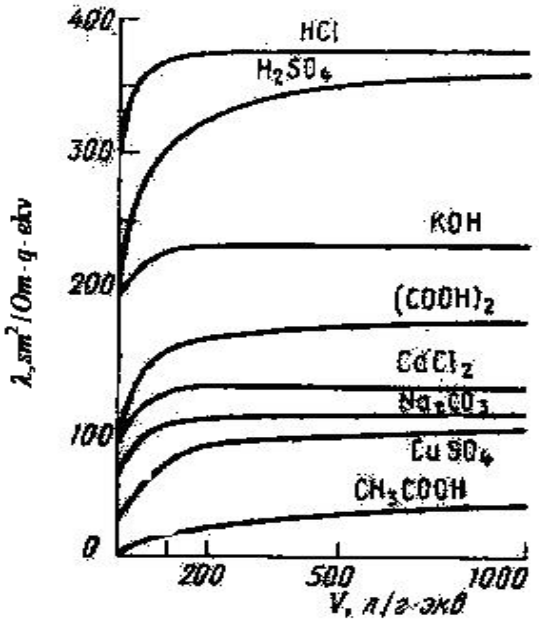
Qatılıq, *mol/l*

Göründüyü kimi qatılığın artması ilə λ ilk mərhələdə çox kəskin azalır λ-nı bir çox hallarda qatılıqla yox, onun tərsi olan düsturlaşma adlanan V kəmiyyəti vasitəsilə ifadə edirlər:

$$V = \frac{1}{C} \qquad \text{(X. 12)}$$

λ-nın V-dən asılılığı aşağıdakı kimidir (şəkil X. 6).

Şəkil X.6.. Ekvivalent elektrik keçiriciliyinin durulaşmadan asılılığı



Şəkildən göründüyü kimi güclü elektrolitlərdə durulaşmanın artması ilə λ-nın qiyməti artır və sonsuz durulaşmada onun qiyməti hər hansı bir λ_∞ həddinə yaxınlaşır, yəni $C \to 0$ olduqda: $\lambda \to \lambda_\infty$. Kolrauş bu asılılığı emprik şəkildə ifadə etmişdir:

$$\lambda_C = \lambda_\infty - A\sqrt{C} \qquad \text{(X. 13)}$$

Bu qanuna bəzən kvadrat kök qanunu da deyilir. (VIII.13)tənliyində *A*-emprik əmsaldır. Verilən həlledici üçün sabit temperaturda bu əmsal sabitidir və ionların yükü artdıqca onun qiyməti artır.

Formal olaraq güclü elektrolitlər zəif elektrolitlərdən Kolrauş qanununa tabe olmaları ilə fərqlənirlər. 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 emprik tənliklə ifadə olunur:

$$\lambda_t = \lambda_{t=0}\left(1 + \alpha t + \beta t^2\right) \quad \text{(X. 14)}$$

X.5. İonların mütəhərrikliyi

Tutaq ki, en kəsiyi 1 sm ^{2} olan boruda elə elktrolit məhlulu vardır ki, onun 1sm^3 həcmində ionların qatılığı $\alpha\eta$-ə bərabərdir. Burada α- dissosasiya dərəcəsi, η-qram-ekvivalentlərin sayıdır.

Həmin borudan gərginliyi E v/sm olan cərayan buraxıldıqda kationların sürətini *u* sm/san, anionların sürətini ϑ 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 sm^2/san·v ilə ifadə olunur. Bu cür qeyd etdiyimiz şərtlər daxilində en kəsiyi 1sm^2 olan borudan 1 san ərzində keçən kationların miqdarı elə məhlulda kationların miqdarına bərabərdir ki, həmin məhlul göstərilən borunun *u* sm uzunluğunda yerləşsin (digər sözlə, *u* sm^3 həcmində olan məhlul). Deməli, göstərilən miqdar $\alpha\eta u$-a bərabər olmalıdır. Məlumdur ki, 1q- ekvivalent miqdarda ionların daşıdığı yükün miqdarı Faradey ədədinə bərabərdir. Deməli, $\alpha\eta u$ miqdarda kationların daşıdığı 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 $\alpha\eta\vartheta F$-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:

$$i = i_k + i_a = \alpha\eta uF + \alpha\eta\vartheta F = \alpha\eta\left(uF + \vartheta F\right) \qquad \text{(X.15)}$$

İonların hərəkət sürəti onların təbiətindən, sahənin gərginliyindən, qatılıqdan, temperaturdan və mayenin özlülüyündən asılıdır.

$$l_k = uF \quad \text{(X.16)}$$

$$l_a = \vartheta F \quad \text{(X.17)}$$

l_k və l_a kəmiyyətləri müvafiq olaraq kationun və anionun mütəhərrikliyi adlanır. Bu kəmiyyətlərin ölçüsü: $Om^{-1}sm^2$ *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 müəyyənləşdirilirlər:

$$n_k = \frac{i_k}{i} = \frac{\alpha\eta uF}{\alpha\eta(uF + \vartheta F)} = \frac{uF}{uF + \vartheta F} = \frac{l_k}{l_k + l_a} = \frac{u}{u + \vartheta} \quad \text{(X. 18)}$$

$$n_a = \frac{i_a}{i} = \frac{\alpha\eta\vartheta F}{\alpha\eta(uF + \vartheta F)} = \frac{\vartheta F}{uF + \vartheta F} = \frac{l_a}{l_k + l_a} = \frac{\vartheta}{u + \vartheta} \quad \text{X. 19)}$$

Digər tərəfdən:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{\vartheta} = \frac{l_k}{l_a} \quad \text{(X.20)}$$

Om qanununa əsasən yazmaq olar ki: $i = \chi E$

Əgər $E = 1v/san$ olsa, $i = \chi$ olur. Bunu (X. 15) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\chi = \alpha\eta(uF + \vartheta F) \quad \text{(X. 21)}$$

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: $C \to 0 \quad \lambda = \lambda_\infty$

Bu halda:

$$\lambda = \lambda_\infty$$

$$l_k = {}_\infty l_k$$

$$l_a = {}_\infty l_k$$

Deməli:

$$\lambda_\infty = {}_\infty l_k + {}_\infty l_a \qquad \text{(X. 26)}$$

${}_\infty l_k$ *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 $l/_\infty l$ nsbəti 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:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha \qquad \text{(X. 27)}$$

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 metallararın duzlarının ərintilərində metal ionları mütəhərrikliyinə görə aşağıdakı sıra üzrə yerləşilər:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$$

Su məhlullarında isə:

$$Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

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 dissosasiyası zamanı dissosasiya etməmiş molekullarla ionlar arasında tarazlıq yaranır. Aşağıdakı misala baxaq:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^+ H_3O^+$$

Kütlələrin təsiri qanununa əsasən:

$$K_a = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH} \cdot a_{H_2O}} \qquad \text{(X. 28)}$$

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.

$$K_a \cdot a_{H_2O} = K_{d,CH_3COOH}$$ əvəzlənməsi aparaq

$$K_{d,CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \qquad \text{(X. 29)}$$

K_d - termodinamiki dossosasiya sabiti və ya qısa şəkildə disossasiya sabiti adlanır.

Elektrolitin mol/l ilə ümumi qatılığını *C* ilə (molyarlıq), dissosasiya dərəcəsini α ilə işarə etsək:

$$[CH_3COO^-] = C\alpha; \quad [H_3O^+] = C\alpha; \quad [CH_3COOH] = c(1-\alpha);$$

Onda (VIII.29) tənliyi

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad \text{(X. 30)}$$

(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.

$$l_k \approx {}_\infty l_k \qquad l_a \approx {}_\infty l_a$$

Bununla əlaqədar (VIII.24) ifadəsini (VIII.26) ifadəsinə bölsək:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad \text{(X.31)}$$

(VIII.31) ifadəsini (VIII.30) tənliyində nəzərə alsaq:

$$K_C = C\frac{\lambda^2}{\lambda_\infty^2(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty})} = C\frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)} \qquad \text{(X. 32)}$$

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 surətinin dəyişməsi ilə əlaqədar ola bilər. Xarici elektrik sahəsinin sabit gərginliyində bu surət 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 surətinə *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 assimmetrikliyi ionun hərəkətini ləngidir. Bu ləngimə *relaksasiya effekti* və ya *assimmetriya 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.

$$\lambda = \lambda_\infty(A + B\lambda_\infty)\sqrt{C} \qquad \text{(X. 33)}$$

$c - mol/l$ ilə verilmiş qatılıq, *A* və *B* isə yalnız həlledicinin növündən və temperaturundan asılı olan sabitlərdir. Bu tənlik Onzager tənliyi adlanır.

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}\eta} \qquad B = \frac{82,0 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}}$$

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 fərqlənmir. H_3O^+ və OH^-ionları yalnız su və sadə spirt məhlullarında anomal yüksək mütəhərrikliyə malik olurlar. Bu onunla əlaqədardır ki, həmin ionlar həlledici olan suyun özünün dissosasiyası zamanı əmələ gələn tərkib ionlarıdır.
Məlumdur ki, suyun dissosasiya prosesi:

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$$

$$H^+$$

Bu proses zamanı əmələ gələn hidroksonium (H_3O^+) ionları digər su molekulları ilə xaotik 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 dəyişməsini ölçməklə məhlulda elektrolitin qatılığını təyin edirlər. Bu tədqiqatlar bulanıq və ya çox intensiv rəngli məhlullarla işlədikdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki bu halda indikatordan istifadə edilməsi çox çətindir.

Bu metod ona əsaslanır ki, məhlula əlavə edilən titrant ionu məhluldakı müvafiq ionla birləşərək ya az dissosasiya 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 (18^0C –də) ekvivalent elektrik keçiriciliyi Na^+ və OH^- ionlarının mütəhərrikləri cəminə bərabərdir.

$$\lambda_{\infty_{NaOh}} = 43{,}3 + 174 = 217{,}3$$

Tam neytrallaşma nöqtəsində məhlulda yalnız Na^+ və Cl^- ionları olurlar.

Bu halda:

$$\lambda_{\infty_{NaCl}} = 43{,}3 + 65{,}3 = 108{,}6$$

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 elə bir sırasını təklif etmişdir ki, həmin sırada soldan sağa ketdikcə hər bir metal özündən sonra gələn bütün metallarla kontakt zamanı «+» yüklənir:

$$(+)Al, Zn, Cd, Pb, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd(-)$$

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:

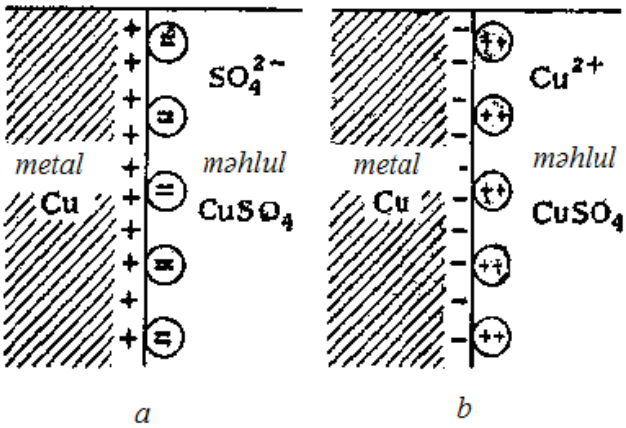
$(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} > (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{met}}$ şərti ödənilir (şəkil X.7.*a*). Göstərilən səbəb nəticəsində mis ionları metal səthinə yığılır və nəticədə həmin səth müsbət yüklənir. Təbiidir ki, müsbət yüklənmiş metal səthi ətrafında mənfi yüklərin toplanması baş verməlidir. Bu proses 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:

$$(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} - (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} = 2F\varphi \qquad \text{(X. 34)}$$

Şəkil.X.7. İkiqat elektrik təbəqəsinin sxemi. (müstəvi model)

a- $(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} > (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{met}}$

b- $(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} < (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{met}}$



İndi tutaq ki, məhlulun qatılığı elədir ki, $(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} < (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{met}}$ 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:

$$(\mu_{Cu^{2+}})_{\text{məh}} = (\mu_{Cu^{2+}})_{\text{met}}$$

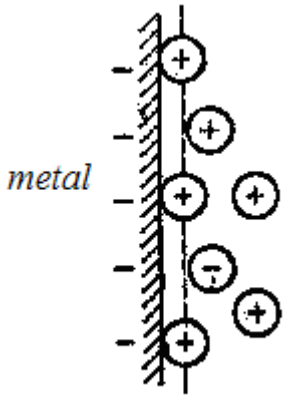
şərti ödənilsin.

Bu cür məhlullar neytral məhlullar hesab edilir və təbiidir ki, onların iştirakı ilə metal-məhlul sistemində potensial fərqi yaranmır.

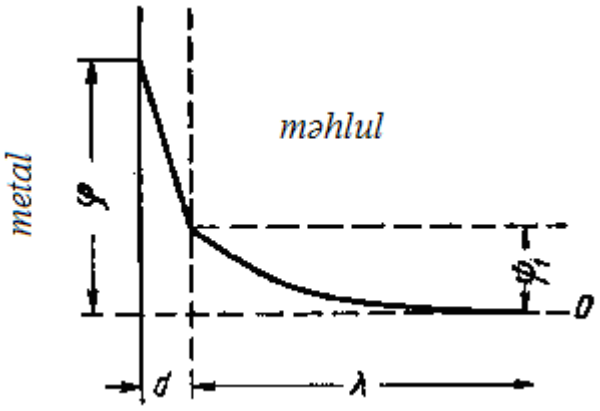
İki müxtəlif fazada yerləşmiş iki nöqtə arasında yaranan potensial fərqinə qalvani potensial deyilir. Qalvani potensial iki metal sərhəddində və ya metalla dielektrik sərhəddində yaranır (məsələn, metal-su sərhəddində). Vakuumda və ya dielektrik mühitində iki metal səthinə çox yaxın yerləşmiş (səthdən $10^{-5} - 10^{-4}\,sm$ 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

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 fərqlənirlər. 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 yaranacıqdır. Bu yaranmış potensial fərqi mütəhərrikliyi az olan ionların hərəkətini artırır, çox olan ionlarınkını 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 (elektrodla) həmin məhlul arasında yaranmış potensialın birbaşa ölçülməsi mümkün deyil. Bu ölçməni aparmaq üçün elə 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 edilirlər. 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:

$$(+)Pt, H_2 \mid H+, aq \parallel Zn^{2+}, aq \mid Zn(-)$$

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:

$$E_{Zn^{2+}, aq|Zn} = -0{,}763V$$

Əgər mis elektrodu üçün anoloji sxemi yazsaq:

$$(-)Pt, H_2 \mid H+, aq \mid\mid Cu^{2+}, aq \mid Cu(+)$$

$a_{Cu^{2+}} = 1$ olduqda:

$$E_{Cu^{2+}, aq|Cu} = +0{,}337V$$

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:

$$Me^{+}(aq) + e \rightleftarrows Me + aq$$

Bir qram - ion Me^{+} üçün bu prosesin faydalı maksimal işi bizə məlum olan aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$A'_{\max} = -\Delta G_{P,T} = ZF\varphi \quad \text{(X. 37)}$$

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:

$$\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Me^{+}}}{a_{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ell n \frac{a_{Me^{+}}}{a_{Me}} \quad \text{(X. 38)}$$

$$\varphi^0 = \frac{RT}{ZF}\ln K \quad \text{(X. 39)}$$

φ^0 - standart elektrod potensialı adlanır.

Məlumdur ki, termodinamikada mühitin (o cümlədən bərk fazanı təşkil edəən 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 doydurulur. Elektrod prosesinin xarakterindən asılı olaraq bu halda

$$2Cl^- - 2e \rightleftarrows Cl_2$$

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 çəkilmiş çətin həll olan duzu ilə əvvəldən doydurulur. Bu elektrodlara 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:

$$AgCl\ (bərk) + e \rightleftarrows Ag + Cl\,(-)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Bu tip elektrodlara 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:

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

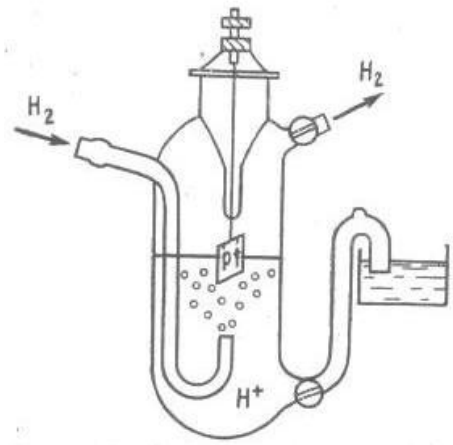
Elektrodların mühüm qruplarından birini qaz elektrodları təşkil edir. Bu halda istifadə edilən metal özü elektrokimyəvi reaksiyada iştirak etməsə də reaksiyada iştirak edən qazı adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malik olur.

X.15. Müqayisə elektrodları

Bu elektrodlardan başqa elektrodların potensialının ölçülməsində istifadə edilir. Həmin elektrodlara misal olaraq, hidrogen elektrodunu, $AgCl$ elektrodunu və s. göstərmək olar. Bunların içərisində ən çox yayılanı hidrogen elektrodudur:

$$Pt, H_2 / H^+, aq$$

Bu elektrodun sxemi şəkil X. 10.- də verilmişdir



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:

$$H_2(qaz) \rightleftarrows 2H(ads) \rightleftarrows 2H_3O^+ + 2e$$

Hidrogen təzyiqinin vahidə bərabər olduğu halda bu elektrodda elektrod potensialının qiyməti Nernst tənliyinə əsasən aşağıdakı kimi ifadə olunur:

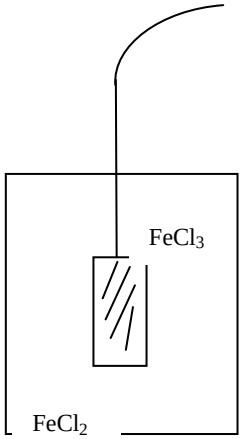
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \quad \text{(X. 41)}$$

X.16. Oksidləşmə reduksiya elektrodları

Məlumdur ki, istənilən elektrokimyəvi reaksiyada komponentlərin oksidləş-məsi və reduksiyası baş verir. Buna baxmayaraq şərti olaraq oksidləşmə reduk-siya elektrodları elə elektrodlara 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 aldıqları elektron-ların qəbuledicisi rolunu oynayır. Məsələn, (bax sxem).

Bu halda aşağıdakı elementar akt reallaşır.

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$$



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:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2e$$

Ümumi dissosiasiya prosesi:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$$

Göründüyü kimi elektrokimyəvi aktda hidrogen ionları iştirak edir. Ona görə də elektrod potensialının qiyməti:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \varphi^0 - 0{,}059\,pH \qquad \text{(X. 42)}$$

Bu tənlik göətərir 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

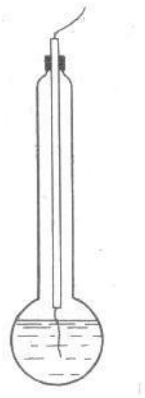
Bu elektrod məhlulların *pH*-nın təyin edilməsində geniş istifadə olunur (şəkil X.11.) və xüsusiyyəti onlan ibarətdir ki, elektrod prosesində elektronlar iştirak etmir, yalnız şüşə ilə məhlul arasında aşağıdakı proses reallaşır:

$$H^+_{\text{məh}} \rightleftarrows H^+_{\text{şüşə}}$$

Elektrod potensialının qiyməti:

$$\varphi_ş = \varphi_ş^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+(mah)}}{a_{H^+(şüşa)}} \qquad \text{(X. 43)}$$

Bu halda məhlulda olan protonla şüşənin tərkibində olan qələvi metal kationları arasında mübadilə gedir:



Şəkil X.11. Şüşə elektrodu

$$H^+_{(\text{məh})} + Me^+_{(ş)} \rightleftarrows H^+_{(ş)} + Me^+_{(\text{məh})}$$

Şüşənin növündən asılı olaraq metal Na^+, K^+, Li^+ ola bilər. Bu halda mübadilə sabiti:

$$K_{mub} = \frac{a_{H^+(mah)} \cdot a_{Me^+(Ş)}}{a_{H^+(ş)} \cdot a_{Me^+(mah)}} \quad \text{(X. 44)}$$

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:

$$Na_2SiO_3 \xrightarrow{hidroliz} H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows HSiO_3^- + H^+$$

Beləliklə, şüşənin divarı ilə məhlul arasında bir növ ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır:

$$\frac{mahlul \quad H^+ \quad H^+ \quad H^+}{susa \quad HSiO_3^- \quad HSiO_3^- \quad HSiO_3^-}$$

Dediklərimizdən aydın olur ki, kürəciyin içərisində potensial sıçrayışı sabi-tdirsə, məhlulda onun qiyməti H^+ ionunun qatılığı ilə düz mütənasibdir. Bu hal-da aşağıdakı qalvanik element yaranır:

$$Ag \,|\, AgCl \,|\, HCL \,|\, şüşə \,|\, H^+A^+ \,|\, KCL,\ Hg_2Cl_2 \,|\, Hg$$

Bu elektrod işləyərkən əvvəlcədən bufer məhlullara görə dərəcələnmə aparılır.

X.18. Elektrokimyəvi dövrələr və onların təsnifatı

Elektrokimyəvi dövrələr 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 edilirlər. Elektrokimyəvi dövrələrə bəzi hallarda qalvanik dövrələr və ya elementlər də deyilir. Elektrokimyəvi dövrələr 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 kombinə etməklə dönər elektrodlardan (yarımelementlərdən) çoxlu sayda elektrokimyəvi dövrə yaratmaq olar. Bu işdə əvvəlcədən müvafiq standart potensialların qiymətlərini bilmək lazımdır.

Elektrokimyəvi dövrələr 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 dövrələrin EHQ bilavasitə sərbəst Hibbs enerjisinin dəyişməsi ilə bağlı olduğundan elektrokimyəvi ölçmələr əsasında müvafiq temodinamiki 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 dövrələri 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 elektroddan 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 EHQ-i sıfıra bərabər olmalıydı. Elektrodları bir-birindən yalnız fiziki xassələrinə görə fərqlənən sistemlər fiziki dövrələr adlanır. Adətən verilən şəraitdə elektrodlardan biri daha davamlı, digəri isə daha davamsız halda olur. Fiziki dövrələrdə 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 dövrələri adlanırlar. Bu dövrələrdə elektrik enerjisinin mənbəyi rolunu maddənin daha böyük aktivliyə malik olduğu elektroddan 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 dövrələrlər adlanırlar. Kimyəvi dövrələrlərdə elektrik enerjisinin mənbəyi elektrodlarda gedən kimyəvi reaksiyalardır.

X.19.1.Fiziki dövrələrlər

1.Qravitasiya dövrələrləri. Bu dövrələrlər adətən eyni metaldan hazırlanmış, hündürlükləri bir-birindən fərqlənən iki maye elektroddan təşkil olunur. Elektrodlar həmin metalın duzunun məhluluna daxil edilirlər. Belə dövrələrə misal olaraq hündürlükləri h_1 və h_2 olan ($h_1 > h_2$) və

HgA məhluluna daxil edilmiş iki civə elektrodundan təşkil olunmuş dövrəni göstərmək olar. Bu dövrənin sxemi:

$$Hg(h_1)|HgA|Hg(h_2)$$

Hündürlüyü daha çox olan elektrodun (h_1) sərbəst enerji ehtiyatı digər elektrodla (h_2) müqayisədə daha çox olduğundan o civə ionu əmələ gətirərək həll olmağa başlayır:

$$Hg(h_1) \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e$$

Bu halda enerji ehtiyatı daha az olan elektrodda civə ionu yüksüzləşir və metallik civə ayrılır:

$$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e \rightarrow Hg(h_2)$$

Məcmuu proses: $$Hg(h_1) \rightarrow Hg(h_2)$$

Bu öz-özünə gedən proses elektrodların hündürlükləri bərabərləşənə qədər davam edir. Deməli, qravitasiya dövrələri elə sistemlərdir ki, onlarda elektrodların ağırlıq qüvvələrindəki fərqlə əlaqədar yaranmış mexaniki enerji elektrodlarda baş verən reaksiyalar vasitəsilə elektrik enerjisinə çevrilir.

2.Allotropik dövrələr. Bu dövrələrdə eyni bir metalın iki modifikasiyası (M_a və M_b) onun ionkeçirmə qabiliyyətinə malik olan məhluluna və ya ərintisinə 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 elektrodda metal ionlaşaraq məhlula keçir:

$$M_b = M_{n+} + ne$$

M_a elektrodunda isə metal ionlarının yüksüzləşməsi baş verir:

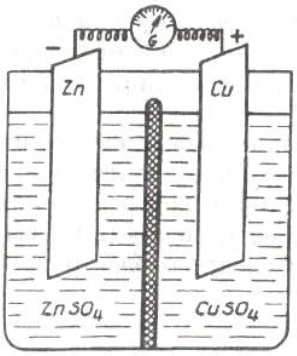
$$M_{n+} + ne = M_a$$

Beləliklə, $M_b|MA|M_a$ 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 dövrələr potensialəmələgətirici reaksiyaları müxtəlif olan elektrodlardan təşkil olunmuşdur. Bu dövrələrdə elektrik enerjisi dövrədə reallaşan kimyəvi reaksiyanın enerjisi hesabına yaranır. Kimyəvi dövrəni təşkil edən elektrodlar bir birindən təbiətinə və xassələrinə görə çox fərqləndiklərindən kimyəvi dövrələr də çox müxtəlif olurlar. Cərəyanın çox müxtəlif kimyəvi mənbələri olan ilkin (qalvanik elementlər), ikinci növ (ikincili) sistemlər (akkumlyatorlar) və elektrokimyəvi generatorlar (istilik elementləri) mövcuddurlar.

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 regentlər tədricən sərf olunurlar. Sərfolunma başa çatdıqda qalvanik elementin işi



Şəkil X.12. Daniel-Yakobi elementinin sxemi

dayanır. Əgər qalvanik elementlərdə gedən reaksiyalar dönər xarakter daşıyırsa, bu cür elementlər dönər qalvanik elementlər adlanır. Elementin işi zamanı yaranmış tarazlıq vəziyyətini aradan qaldırmaq üçün həmin elementi gərginliyi elementin

elektrik hərəkət qüvvəsindən çox olan, istiqamətcə 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».

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Cu - elektrodunda isə məhlulda olan Cu^{2+} ionları elektron alaraq *Cu* lövhə üzərində metallik şəkildə yığılırlar:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Bu halda ümumi reaksiya aşağıdakı şəkildə olur:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

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. Məsələ 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:

$$[Zn^{2+}] > [SO_4^{2-}] \text{ və } [Cu^{2+}] < [SO_4^{2-}].$$

Nəticədə sink elektrodunda məhlul müsbət, mis elektrodundakı məhlul mənfi yüklənir. Bu vəziyyətdə təbiidir ki, elektronların sinkdən misə keçməsi çətinləşməlidir. Bunu aradan qaldırmaq üşün 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_4NO_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.

$$Zn\ominus \mid ZnSO_4 \mid KCl \mid CuSO_4 \mid Cu \oplus$$

Daniel-Yakobi elementinin elektrik hərəkət qüvvəsi üçün Nernst tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (X.\ 45)$$

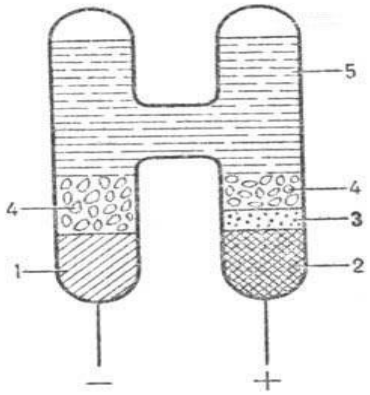
2.Normal Veston elementi – Civə-kadmium elementi(Şəkil X.13.).

Normal element dedikdə adətən müəyyən zaman ərzində yüksək stabillikli EHQ-ə malik olan, ölçmələr məqsədilə istifadə edilən dönər qalvanik element nəzərdə tutulur. Bu elementlər laboratoriya şəraitində və sexlərdə istifadə olunan elektrik ölçmə cihazlarının yoxlanılmasında və dərəcələnməsibdə tətbiq edilirlər. 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 $CdSO_4*8/3H_2O$ (4) kristallarından ibarət pastalarla təmasda olan civə (2)

Mənfi elektrod: kadmium sulfat hidratı $CdSO_4*8/3H_2O$ (4) kristallarından ibarət pasta ilə təmasda olan kadmium amalqamı (civədə 8…12,5%) (1)

Elektrolit (5): CdSO4 məhlulu Bu məhlula 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: K (+) $Hg,Hg_2SO_4/SO_4^{2-}//Cd^{2+}/Cd$ (-) A

Anodda (-): $Cd - 2e = Cd^{2+}$

Katodda(+): $Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$

Məcmuu reaksiya: $Cd + Hg_2SO_4 \leftrightarrow Cd^{2+} + 2Hg + SO_4^{2-}$.

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.Manqan-sink duz elementi (Leklanşe elementi). Geniş yayılmış manqan-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:

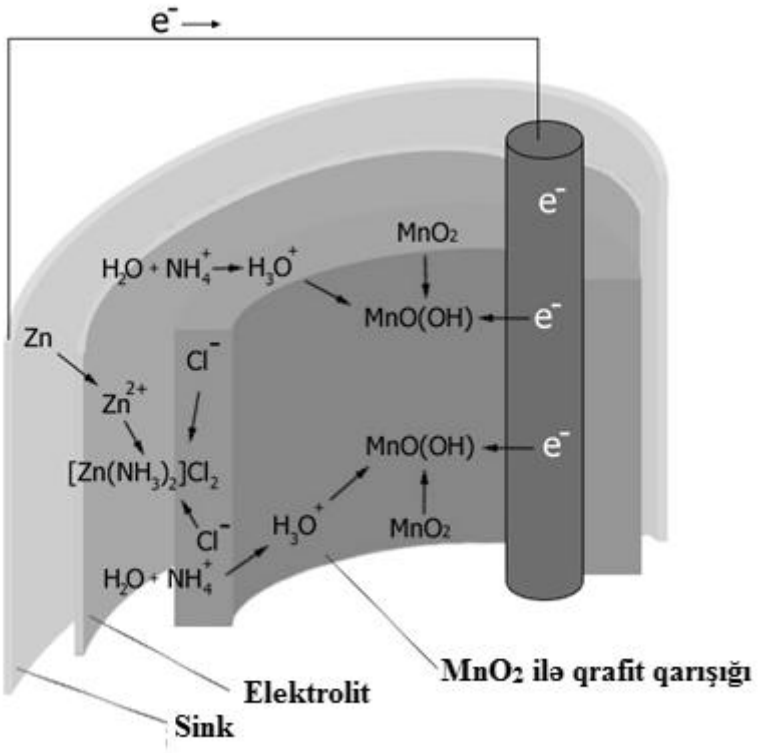
Anodda: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

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.

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NH_3$$



Şəkil X.14. Quru elementdə baş verən proseslər

Elementin korpusu hermetik olduğundan H_3O^+ ionlarının reduksiyası zamanı əmələ gələn hidrogen kənara 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:

$$2MnO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2MnO\,(OH) + 2H_2O$$

Beləliklə elektrodun polyarlaşmasının qarşısı alınır. MnO_2 depolyarizator adlanır.

İş zamanı NH_4Cl elektroliti qismən protolitik dissosiasiyaya uğrayır:

$$2NH_4Cl + 2H_2O \leftrightarrow 2NH_3 + 2H_3O^+ + 2Cl^-$$

Anodda əmələ gələn sink ionları məhlula daxil olaraq çətin həll olan duz əmələ gətirirlər:

$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2Cl^- \rightarrow [Zn\,(NH_3)_2]Cl_2$

Beləliklə ümumi halda:

Anodda: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Katodda: $2MnO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2MnO\,(OH) + 2H_2O$

Elektrolit məhlulunda: $Zn^{2+} + 2NH_4^+ + 2Cl^- + 2H_2O \leftrightarrow [Zn\,(NH_3)_2]Cl_2 + 2H_3O^+$

Ümumi reaksiya: $Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnO\,(OH) + [Zn\,(NH_3)_2]Cl_2$

“

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:

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

Katodda MnO_2 reduksiya olunur: $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$

Ümumi reaksiya: $Zn + 2KOH + 2MnO_2 + 2e^- \rightarrow 2e^- + ZnO + 2KOH + Mn_2O_3$

İkiqat kimyəvi dövrələr. Bu dövrələrdə bir birindən yalnız elektrolitlərin aktivliyinə ili sadə kimyəvi dövrə bir ümumi elektroda malik olur. Bu iki dövrə bir biri ilə birinci növ naqil vasitəsilə vahid dövrə şəklində birləşdirilir. Məsələn, gümüş xlorid və hidrogen elektrodlu iki sadə dövrəni birləşdirib ümumi hidrogen elektroduna malik ikiqat dövrə almaq olar.

$$Ag\ êAgCl\ êHCl\ êH_2\ êPt\ êH_2\ êHCl\ êAgCl\ êAg$$

İkincili qalvanik elementlər (akkumlyatorlar). Akkumlyatorlar çoxdəfəli işləmə qabiliyyətinə malik dönər 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 təsirilə akkumlyatorlarda kimyəvi enerjinin toplanması akkumlyatorun yüklənməsi, kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsi isə onun boşalması adlanır. Yüklənmə zamanı akkumlyator elektoliz vannasi kimi (elektrolizyor), boşalma zamanı isə qalvanik eleement kimi işləyir. Akkumlyatorun yüklənməsi və boşalması çox dəfələrlə aparıla bilər. Akkumlyatorda 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 metallik 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:

$$(-)Pb,\ PbSO_4|H_2SO_4|PbO_2,\ Pb(+)$$

Anod prosesi:

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4,$$

Katod prosesi:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O.$$

Məcmuu proses: $Pb_{bərk} + PbO_{2\,bərk} + 2H_2SO_4 \leftrightharpoons 2PSO_4 + 2H_2O$

Yükləmə zamanı (tərsinə reaksiya) elektrodlar öz funksiyalarını dəyişirlər: katod anod, anod isə katod olur. Bu akkumlyatorun EHQ 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 EHQ də aşaöı düşür. EHQ-nin qiyməti 1,85V olduqda akkumlyator boşalmış hesab edilir. EHQ-nin daha aşağı qiymətlərində metal lövhələr qeyri-dönər şəkildə $PbSO_4$-lə örtülür. Bununla əlaqədar akkumlyator dövrü olaraq yüklənir.

<u>Qələvi tipli akkumlyatorlar</u>. Qələvi dəmir-nikel ekektrodunda anod olaraq dəmirdən, katod kimi *Ni(OH)₃*-dən, elektrolit kimi 20%-li *KOH*-dən istifadə edilir.

$$(-)Fe,\ Fe(OH)_2|KOH|Ni(OH)_2,\ Ni(OH)_3,\ Ni(+)$$

Anodda dəmir oksidləşir: $Fe - 2e^- + 2OH^- = Fe(OH)_2,$

Katodda *Ni(OH)₃* reduksiya olunur: $Fe + 2Ni(OH)_3 \leftrightharpoons Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$

Bu akkumlyator üçün Nernst tənliyində loqarifm altında qatılıqlar yox, reaksiyalarda iştirak edən pis həll olan maddələrin həllolma hasilləri (HH) göstərilir:

$$E = 0{,}929 + \frac{0{,}059}{2} \cdot lg \frac{HH^2_{Ni(OH)_3}}{HH^2_{Ni(OH)_3} \cdot HH^2_{Fe(OH)_2}}$$

Qələvi akkumlyatorun EHQ qələvinin qatılığından asılı deyil, çünki bu tənlikdə loqarifm altındakı kəmiyyətlər sabit kəmiyyətlərdir.

Kadmium-nikel və gümüş-sink qələvi akkumlyatorlarının işləməsi də analoji olaraq reallaşır.

$$Cd + 2Ni(OH)_3 = Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2,$$
$$Zn + 2AgOH = Zn(OH)_2 + 2Ag.$$

Müxtəlif elektron qurğularında (mobil telefonlar, planşetlər, noutbuklar) əsasən litium-ion və litium-polimer akkumlyatorlarından istifadə edilir.

<u>Elektrokimyəvi generatorlar (istilik elementləri).</u> İstilik elementi qalvanik elementlə eyni əsaslı olmaqla onun qalvanik elementdən başlıca fərqi ondan ibarətdir ki, bu elemendə elektrokimyəvi reaksiyalarda iştirak edən maddələr sistemə kənardan qeyri-məhdud miqdarda verilir. Yuxarıda göstərildiyi kimi qalvanik elementdə və akkumlyatorda 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 bilayasitə 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 elektrodlara 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 hidroksid məhlulu) və iki inert elktroddan (məsələn, platin elektrodundan) ibarətdir. Reaksiya mühitinə propanı anoddan, oksigeni isə katoddan daxil edirlər. Bu zaman baş verən reaksiyalar:

anodda: $C_3H_8 + 6H_2O - 20e \rightarrow 3CO_2 + 20H^+$

katodda: $5O_2 + 20H^+ + 20e$ -»$10H_2O$

Məcmuu reaksiya: $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

Göründüyü kimi, məcmuu reaksiya propanın oksigendə yanma reaksiyası ilə eynidir. Elementin işi zamanı elektrodlar arasında potensiallar fərqi yaranır və elektrodları birləşdirən naqil 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:

$$(-)M_1, H_2|KOH|O_2, M_2(+),$$

M_1 və M_2 – birinci növ naqillərdir (Ag, platin qrupu metalları və s.)

Anodda: $2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O,$

Katodda: $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-.$

Məcmuu proses: $2H_2 + O_2 = 2H_2O.$

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 saxlanılması 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 təbiətcə eyni olan, bir-birindən miqdari tərkibinə görə fərqlənən iki elektrod eyni bir məhlula daxil edilir. Bunlara tipik nümunə kimi amalqam dövrələrini göstərmək olar. Bu dövrələrdə elektrodların bir-birindən fərqi amalqama daxil olan metalın elektrodlarda aktivliklərinin müxtəlif olmasıdır.
İkinci növ qatılıq dövrələri. Bu elementlərdə iki eyni elektrod eyni bir elektrodun aktivliklərinə görə bir birindən fərqlənən məhlullarına daxil edilir. Elektrodların elektrolit məhlulunun hansı ionlarına görə dönər olmasından asılı olaraq kation və anion qatılıq dövrələri mövcuddur. Kation qatılıq dövrəsinə müxtəlif aktivlikli KCl məhlullarına salınmış K-amalqamı elektrodlarından ibarət dövrəni, anion qatılıq dövrəsinə isə müxtəlif aktivlikli HCl məhlullarına daxil edilmiş Ag,AgCl elektrodlarından təşkil olunmuş dövrəni misal göstərmək olar.
Bu növ elektrodlarda EHQ-ni əmələ gətirən proses elektrolitin daha qatı məhluldan daha duru məhlula köçürülməsidir. Bununla əlaqədar İkinci növ qatılıq dövrələri həm də köçürülmə olan dövrələrə aid edilirlər. İki məhlul arasında ionların köçürüldüyü sərhədd olduğu üçün belə dövrələr həm də maye sərhədli dövrələrə aid edilirlər.

Qatılıq elementlərində elektrodlar bir-birindən potensialəmələgətirən ionun M_{a^+} aktivliklərinə görə fərqlənirlər. Nernst tənliyinə görə $a_1 > a_2$ olduqda qatılıq elementinin

$$(-)\mathrm{M}|\mathrm{M}^{n+}(a_2)||\mathrm{M}^{n+}(a_1)|\mathrm{M}(+)$$

EHQ:

$$E = \left(E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg a_1\right) - \left(E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg a_2\right) = \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Iki eyni elektroddan ibarət olan elementlər qatılıq elementləri adlanırlar. Bu elementlərdə eyni bir maddənin hər iki elektrodda reaksiyaya girən oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formalarının aktivliklərinin bərabərləşmə prosesinin işi elektrik enerjisinə çevrilir. Bu elementlərdə iki eyni elektrod eini 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.

$$^{(-)}Cu\ |CuSO_4\ |\ KCl\ |\ CuSO_4\ Cu^{(+)}$$

Qatılıq elementlərində elektrodların işarəsini təyin etdikdə daxil edildiyi məhlulda ionun qatılığı daha çox olan elektrodun işarəsi müsbət qəbul edilir. Yuxarıda sxemi çəkilən

elemandə $C_1<C_2$ bərabərsizliyi ödənilir və elementin işi zamanı sol elektrodda metalın əriməsi (oksidləşərək məhlula keçməsi), sağ elektrodda isə onun reduksiyası baş verir.

Bu elemntin işi zamanı baş verən məcmuu proses:

$$Cu^{2+}(C_2) = Cu^{2+}(C_1)$$

Bu elementin elektrik hərəkət qüvvəsi:

$$E = 0.059/2\cdot \ell g((aCu^{2+}(C_2)) / aCu^{2+}(C_1))$$

Qatılıq elementinin digər formasında bir elektrolit olur, lakin elektrodlar miqdari tərkibinə görə bir birindən fərqlənirlər. Bunlara amalqam və qaz elementlərini misal göstərmək olar.

Amalqam qalvanik elementində:

$$(Hg)\ M \mid M^{Z+} \mid M\ (Hg)$$

$a_1>a_2$ şərtində bu elementin elektrik hərəkət qüvvəsi:

$$E = 0.059/Z\cdot \ell g(a_1/a_2)$$

İki hidrogen elektrodundan təşkil olunmuş elementdə ümumi elektrolit olur, hidrogenlər isə müxtəlif təzyiqə malik olurlar: ($P_1>P_2$)

$$Pt\ (H_2) \mid H^+ \mid Pt\ (H_2)$$

Bu elementin EHQ:

$$E = 0.059/2\cdot \ell g(P_1/P_2)$$

Qatılıq elementləri çöküntülərin həllolma hasilinin, kompleksəmələgəlmə 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 dövrələrə- elementlərə bölürlər. Kimyəvi dövrələr adlanan dövrələrin əksəriyyəti köçürülmə olan dövrələrdir. Çünki həmin dövrələrdə 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 sışrayışı olmur. Əgər elektrolit məhlulları müxtəlif olarsa onda iki məhlulun təmas sərhəddində ion köçürülməsi baş verir və bellə 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.

$$Ag \mid AgCl_{bərk} \mid Cl^- \mid (Cl_2)\ Pt$$

Anod reaksiyası: $Ag - e + Cl^- = AgCl_{bərk}$

Katod reaksiyası: $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$

Məcmuu reksiya: $2\ Ag + Cl_2 = 2AgCl_{bərk}$

Nernst tənliyini, həmçinin

a_{Ag}=1 $a_{Cl_2} = P_{Cl_2}$, şərtini nəzərə alsaq bu elementin EHQ:

$$E = \varphi^0_{Cl_2/Cl^-} - \varphi^0_{Cl^-/Ag,AgCl} + 0{,}059 lg P^{\frac{1}{2}}_{Cl_2}$$

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:

$$Pt\ (H_2) \mid HCl_{(su\ məhlulu)} \mid (H_2)\ Pt$$

$$p_1 \qquad\qquad p_2$$

$$p_1 > p_2$$

Sol elektrodda: $H_2 - 2e + 2H_2O = 2H_3O^+$ $P \downarrow$

Sağ elektrodda: $2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O$ $P\uparrow$

Tarazlıq halında: $(H_2)_{sol} = (H_2)_{sağ}$

$$E = -\frac{RT}{2F} ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{və ya:} \quad E = \frac{RT}{2F} ln \frac{P_1}{P_2}$$

Bu element köçürülmə olmayan elementdir.

Köçürülmə olan elementlər

1. Duz körpüsü olmadıqda iki məhlulun sərhəddində aşağıdakı mexanizmlə diffuziya potensialı yaranır.

$$Cu \mid CuSO_4 \,\|\, CuSO_4 \mid Cu$$

$$C_1 < C_2$$

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 diffuzya 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.

$Ag \mid AgCl_{bərk} \mid KCl \mid\mid KCl \mid (Cl_2)\ Pt$

$Ag - e + Cl^- = AgCl_{bərk}$

$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$

$2\ Ag + Cl_2 + 2Cl^-_{(sol)} = 2AgCl_{bərk} + 2Cl^-_{(sağ)}$

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.

$$Zn \mid \underset{a_1}{ZnSO_4} \mid\mid \underset{a_2}{ZnSO_4} \mid Zn$$

$$a_{Zn^{2+}} = a_1 \qquad a_{Zn^{2+}} = a_2 \qquad a_2 > a_1$$

Sol elektrodda: $Zn - 2e = Zn^{2+}$

Sağ elektrodda: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

Məcmuu reaksiya: $(Zn^{2+})_{sağ} + Zn = (Zn^{2+})_{sol} + Zn$

$$E = E^{st} - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_1}{a_2} \qquad E^{st} = 0$$

Ümumi halda:

$$E = \frac{RT}{2F} ln \frac{a_1}{a_2}$$

Bu element köçürülmə olan qatılıq elementidir.