

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ  
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECI**

**«Fiziki və kolloid kimya-1»**

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində  
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

**Tərtib edən:** Kərimova Sevda Gülağa qızı

**SUMQAYIT-2020**

## Mühazirə-15

### Məhlulların donma və qaynama temperaturu. Ebiloskopiya və krioskopiya.

#### Osmos təzyiqi

Təmiz bərk maddə sabit temperaturda əriyir və ya təmiz maye sabit temperaturda donur. Təmiz mayedən fərqli olaraq məhlul bir temperaturda donur. Məhluldan kristalların ayrılması müəyyən temperaturda başlayır və temperaturun azalması ilə onların miqdarı artır, nəhayət, məhlul tamamilə bərkir. Beləliklə məhlulun donması müəyyən temperatur intervalında baş verir. Buna səbəb kristallaşma prosesi zamanı məhlulun qatılığının artmasıdır. Məhlulun donma temperaturu kimi məhlul soyuduqda məhluldan ilk kristalların ayrılmasına uyğun temperatur qəbul olunur. Donma temperaturunda məhlul və təmiz bərk məhlul tarazlıqda olur. Məhlulun donma temperaturu təmiz həlledicinin donma temperaturundan aşağı olur. Çünki bərk həlledici və məhlul üzərindəki buxar təzyiqlərinin bərabərliyi daha aşağı temperaturda müşahidə olunur.

Təmiz həlledici ilə məhlulun donma temperaturları arasındakı fərq məhlulun donma temperaturunun aşağı düşməsi və ya azalması adlanır. Yəni

$$T_0 - T = \Delta T_{\text{don}}$$

Burada  $-\Delta T_{\text{don}}$  məhlulun donma temperaturunun azalmasıdır.

$$\Delta T_{\text{don}} = RT_0 / \Delta H_{\text{er}} \cdot N_2$$

Burada  $-\Delta H$  Həlledicinin molyar ərimə istiliyidir.  $T_0$  Təmiz həlledicinin donma donma temperaturu. Həlledicinin donma temperaturunun azalması həllolan maddənin molyar hissəsindən asılı olub, onun təbiətindən asılı deyildir.

$$K = RT_0^2 / 10^3 r \quad \Delta T_{\text{don}} = K \cdot m^2$$

$K$  - molyar ərimə istiliyi  $w$  molyar bərk maddənin molyar kütləsinə bölünmüşdür.  $r$  - Krioskopiya sabiti adlanır.  $r$  Krioskopiya sabiti formal olaraq 1000 q əlledicidə 1 mol maddə həll edildikdə, yəni bir mol məhlulda həlledicinin donma temperaturunun aşağı düşməsinə göstərir. Ona həmçinin məhlulun donma temperaturunun molyar azalması da deyilir.

Donma temperaturunun aşağı düşməsinə dəqiq təyin etmək üçün krioskopiya sabiti böyük olan həlledicilərdən istifadə edirlər. Belə həlledicilərin donma temperaturunun aşağı düşməsinə təyin etməklə həll olan maddənin molekulyar kütləsini hesablamaq olur. Məhlulların donma temperaturunun öyrənilməsi krioskopiya, molyar kütlənin hesablanması metodu isə krioskopiya metodu adlanır.

Molyar kütlənin krioskopiya metodu ilə təyini onların ebuloskopiya metodu ilə təyininə nisbətən daha dəqiqdir.

$$E = RT_0^2 / 10^3 \lambda \quad \Delta T_{\text{qay}} = E m_2$$

E-müəyyən həlledici üçün sabit olan ebuloskopiya sabiti adlanır. Ebuloskopiya sabiti formal olaraq 1 mol maddənin 1000q həlledicidəki məhlulunun qaynama temperaturunun təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan neçə dərəcə yüksək olduğunu göstərir. Ona həmçinin məhlulun qaynama temperaturunun molyar yüksəlməsi də deyilir.

Müəyyən qatılıqlı məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsini təyin etməklə həllolan maddənin molyar kütləsini hesablamaq olar. Molyar kütlənin təyini metodu ebiloskopiya metodu adlanır.

$$\Delta T_{\text{qay}} = E m_2 = E 10^3 n_2 / g_1 = E 10^3 g_2 / g_1 M_2$$

Bu ifadədən həllolan maddənin molyar kütləsini ebiloskopiya metodu ilə hesablamağa imkan verən dusturu alırıq.

$$M_2 = E 10^3 g_2 / g_1 \Delta T_{\text{qay}}$$

Burada  $g_1$  - həlledicinin kütləsi,  $g_2$ -isə həllolan maddənin kütləsidir.

**Osmos təzyiqi- Həlledicinin** özbaşına yarımnüfuzedici arakəsmədən məhlula keçməsi (diffuziyası) hadisəsi osmos adlanır. Həlledicinin yarımnüfuzedici arakəsmədən məhlula keçməsinə səbəb olan vahid səthə hesablanmış qüvvə osmos təzyiqi adlanır.

Məhlullarda osmos təzyiqi Nolle tərəfindən (1748) müşahidə edilmişdir. Osmos təzyiqində B kamerasında məhlulun səviyyəsi müəyyən  $h$  hündürlüyünə qədər qalxır.  $H$  hündürlüyündə mayenin hidrostatik təzyiqi mütləq qiymətcə osmos təzyiqinə bərabər olur. Sistemdə tarazlıq yaranır. Tarazlıq anında A və B kameralında mayelərin səviyyələri müxtəlif olduğundan bu kameralardakı təzyiqlər də müxtəlif olur. Osmos təzyiqi hesabına həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialı artır. Lakin osmos təzyiqi hesabına həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialı artır. Bu da həlledicinin kimyəvi potensialının həllolan maddə hesabına azalmasına kompensə edir. Ona görə də belə sistemlərdə təmiz həlledici ilə məhlul arasında tarazlıq yaranır.

Beləliklə yarımnüfuzedici arakəsmə ilə ayrılmış həlledici ilə müəyyən qatılıqlı məhlul və ya iki müxtəlif qatılıqlı məhlul arasında tarazlığa qabdakı məhlulun müəyyən hidrostatik təzyiqi uyğun gəlir. Bu təzyiq osmos təzyiqindən işarəcə

fərqlidir. Osmos təzyiqini ölçmək üçün Pfeffer cihaz icad etmiş, bu qurğuya osmometr deyilir. Pfeffer  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -dan hazırlanmış yarım nüfuzedicidən istifadə etməklə şəkərin suda məhlullarının osmos təzyiqlərini ölçmüşdür. Pfefferin təcrübə nəticələri Vant-Hoffun osmos təzyiqi qanununun əsasını təşkil etmişdir. Vant-Hoff göstərmişdir ki, sonsuz duru məhlullarda osmos təzyiqi aşağıdakı tənliyə tabe olur.

$$\pi = RTc_2$$

Burada  $\pi$ - osmos təzyiqi,  $c_2$ - isə həllolan maddənin molyar qatılığıdır. Yuxarıdakı tənliyə osmos təzyiqi üçün Vant-hoff tənliyi deyilir.

Beləliklə. Sabit temperaturda həllolan maddə buxar halında məhlulun həcminə bərabər həcm tutmuş olsa idi, onda buxar fazanın göstərdiyi təzyiq ədədi qiymətə osmos təzyiqinə bərabər olardı.

Duru məhlullarda həllolan maddənin hissəcikləri arasındakı məsafə molekulları arasında məsafədən çox böyük olduğundan hissəciklər özlərini ideal qaz molekulları kimi aparır. Ona görə də duru məhlulların osmos təzyiqi ideal qazların təzyiqinə oxşardır.

Osmos hadisəsi və osmos təzyiqi bioloji hadisələrdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Hüceyrələrə qida və dərman maddələrinin daxil olması, Mübadilə məhsullarının isə xaric olması osmos hadisəsi ilə əlaqədardır.

## Mühazirə-14

### Məhlulların termodinamikası.Raul qanunu. Raul qanununda kənarçıxmalar.

#### Paylama qanunu

İki xarici faktorun (P və T) təsiri altında olan açıq sistemlərdə məhlulun komponentlərdən əmələ gəlməsi özbaşına gedən prosesdir.  $\Delta G < 0$ . Deməli, məhlulun əmələ gəlməsinin termodinamik şərti Gibbs enerjisinin azalmasıdır. Sistemdə bu proses özbaşına aşağıdakı tarazlıq yaranana qədərdir.

Həllolan maddə ( bərk, maye , qaz)  $\leftrightarrow$  məhlul

Tarazlıq halında  $\Delta G = 0$  olur. Termodinamik nöteyi nəzərdən doymuş məhlulda tarazlıq halında fərdi komponentin kimyəvi potensialı onun məhluldakı kimyəvi potensialına bərabər olur.

Az uçucu və uçucu olmayan maddələrin uçucu həlledicilərdəki məhlulları üzərində doymuş buxar təzyiqlərini ölçməklə F.Raul (1887) çox mühüm qanuna uyğunluq müşahidə etmişdir. Sabir temperaturda həlledicinin buxar fazasındakı parsial təzyiqi onun məhluldakı molyar hissəsi ilə mütənasibdir. Buna Raulun Birinci qanunu deyilir. Və onun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir.

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

Burada  $P_1^0$  - təmiz həlledicinin doymuş buxar təzyiqi.  $P_1$  - həlledicinin məhlul üzərindəki parsial təzyiqi.  $N_1$  - isə həlledicinin məhluldakı molyar hissəsidir. Bu qanunun sadə nəzəri izahı belədir., tutaq ki A mayesinin müəyyən temperaturda doymuş buxar təzyiqi  $P_1^0$  -dir. Onda A mayesində uçucu olmayan B maddəsi həll edildikdə verilən temperaturda onun buxar təzyiqi P olur., A maddəsinin məhlulda molyar hissəsi isə 1-dən  $N_1$  -ə qədər azalır.

Bu tərifdən və Raul qanunun şərhində belə bir nəticə çıxır ki, ideal məhlullarda həlledici molekulları ilə həll olan maddə molekulları arasında qarşılıqlı təsir həlledici molekullarının bir-biri ilə və həllolan maddənin molekullarının bi-biri ilə qarşılıqlı təsiri kimidir.

$$P_1^0 - P_1 / P_1^0 = N_2 = n_2 / n_1 + n_2$$

Bu t'nliy'm 'sas'n Raulun birinci qanununa belə tərif də verilir. Həllədicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqinin nisbi azalması həllolan maddənin məhluldakı molyar hissəsinə bərabərdir və həllolan maddənin təbiətindən asılı deyildir.

Buxar təzyiqi və temperaturun artması ilə  $P_1 = P_1^0 N_1$ - bu tənlikdən kənara çıxma mücahidə olunur. Buxarın böyük təzyilərdə yuxarıda göstərilən tənlikdən kənaraçıxma buxarın xassələrinin ideal olmaması ilə, yəni buxarın ideal qaz qanunlarına tabe olmaması ilə əlaqədar olur və məhlulun təbiəti və qatılıından asılı olmur. Bu kənaraçıxmaları yuxarıdakı tənliklərdə buxar təzyiqini uçuculuqla əvəz etməklə nəzərə almaq olur. Onda raul qanunu aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur.

$$P_1 = P_1^0 N_1 = f_1^0 (1 - N_2)$$

$$P_1 - P_1^0 / f_1^0 = N_2$$

Burada -  $f_1$  komponentin məhluldakı parsial uçuculuğudur.  $f_1^0$ -komponentin təmiz halda eyni temperaturdakı uçuculuğudur.

Bütün qatılıqlar və bütün temperaturlardakı Raul qanununa tabe olan məhlullar ideal məhlullar adlanır.

Əgər təcrübədə ölçülmüş məhlul üzərindəki ümumi doymuş buxar təzyiqi eyni tərkibli ideal məhlul üçün Raul qanununa əsasən hesablanmış ümumi buxar təzyiqindən böyük olarsa, buna raul qanunundan müsbət kənaraçıxma deyilir. Əgər təcrübədə təyin edilmiş məhlul üzərindəki ümumi doymuş buxar təzyiqi eyni tərkibli ideal məhlul üçün Raul qanununa əsasən hesablanmış ümumi buxar təzyiqindən kiçik olarsa, buna raul qanunundan mənfi kənaraçıxma deyilir.

Raul qanunundan müsbət kənaraçıxma müşahidə olunan məhlullara aşağıdakı məhlulları misal göstərmək olar.

Azot—oksigen

su—metil spirti

Aseton—karbon-4-sulfid

karbon-4-xlorid—benzol

Aseton—etil spirti

karbon-4-xlorid—xloroform

Benzol—Aseton

etil spirti—etil efiri

Raul qanunundan mənfi kənaraçıxma müşahidə olunan məhlullara aşağıdakı məhlulları misal göstərmək olar.

su—nitrat turçusu

xloroform—aseton

Aseton—karbon-4-sulfid

xloroform —benzol

Aseton—etil spirti

xloroform —etil spirti

Təmiz komponentlərin doymuş buxar təzyiqləri biri-birinə yaxın olduqca parsial təzyiqlərin Raul qanunundan müsbət və ya mənfi kənarçıxmaları ümumi buxar təzyiqi əyrisində ekstremumun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Raul qanunundan müsbət kənarçıxma kəskin böyük olduqda isə mayələrin təbəqələşməsi baş verir.

Real məhlullarda Raul qanununda müsbət və mənfi kənarçıxmalar müxtəlif faktorlarla əlaqədardır. Əgər məhlulda eyni növ molekkular arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi müxtəlif növ molekkular arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsindən böyük olarsa, onda molekkuların maye fazadan qaz fazasına keçməsi asanlaşır və Raul qanunundan müsbət kənarçıxma müşahidə olunur. Əgər məhlulda müxtəlif növ molekkular arasındakı qarşılıqlı cazibə ( solvatlaşma, hidrogen rabitəsinin yaranması, kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi,) güclü olarsa, onda molekkuların qaz fazasına keçməsi çətinləşir və Raul qanunundan mənfi kənarçıxma müşahidə olunur.

İdeal məhlullardan fərqli olaraq real məhlullar real məhlullar əmələ gəldikdə çox vaxt istilik effekti müşahidə olunur. Məhlul əmələ gəldikdə eynicinsli molekkuların bir-birindən ayrılması istiliyin udulması ilə müşahidə olunur, ona görə də Raul qanunundan müsbət kənarçıxmada komponentlərin qarışma istiliyi mənfi olur. Raul qanunundan mənfi kənarçıxmada isə molekkullarası xüsusi qarşılıqlı təsirlərin olması komponentlərin qarışma istiliyinin müsbət olmasına gətirir.( istilik udulur)

Əgər Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarçıxmalara səbəb olan amillər məhlulda eyni zamanda təsir göstərərsə, bu zaman eyni sistemdə qatılığın dəyişməsi ilə ideallıqdan həm müsbət, həm də mənfi kənarçıxma müşahidə olunur. Məsələn, piridin-su sistemində 79 dərəcədə piridinin məhlulda molyar hissəsinin 0-0,59 qiymətlərində ideallıqdan müsbət kənarçıxma, böyük qatılıqlarında isə mənfi kənarçıxma müşahidə olunur.

## Mühazirə-1

### Fiziki kimyanın mahiyyəti, elmi və praktiki əhəmiyyəti

Bizi əhatə edən aləm əşyalardan, maddələrdən və hadisələrdən ibarətdir. Başqa sözlə bizi əhatə edən maddi varlıq materiadır. Materia hiss üzvlərimizdən asılı olaraq mövcud olan və hiss üzvlərimizə təsir edərək duyğu əmələ gətirən obyektiv realıqdır.

Materia daim dəyişikliyə uğrayır və daim hərəkətdir. Hərəkət materiadan ayrılmazdır və onun daimi xassəsidir. Hərəkətin müxtəlif növləri vardır: məsələn mexaniki hərəkət, fiziki hərəkət, kimyəvi hərəkət və. s Hərəkətin növləri bir-biri ilə bağlıdır və bir hərəkət növü digər hərəkət növünə çevrilə bilər.

Müxtəlif elmlər materia hərəkətinin bu və ya digər növünü tədqiq edir (öyrənir). Kimyəvi və fiziki hadisələrin qarşılıqlı əlaqəsini fiziki kimya öyrənir. Kimyanın sürətlə inkişaf edən bu sahəsi kimya ilə fizika arasında həmhüdüddür (qarşılıqlı elmdir). Fiziki kimya kimyəvi reaksiyaları və onları müşayət edən fiziki proseslərin çox tərəfli tədqiqi ilə məşğul olur. Bu elmin məqsədi kimyəvi proseslərdəki çevrilişləri fizika qanunları əsasında öyrənməkdir. Fiziki kimya əsasən kimyəvi proseslərin zamana görə getməsi qanunlarının və kimyəvi tarazlıq qanunlarının tədqiqi ilə məşğul olur.

Fiziki- kimya kimyəvi birləşməni əmələ gətirən molekulların quruluşunu, onların kimyəvi xassələrini, kimyəvi çevrilmə proseslərini və proseslərin getməsinin fiziki şəraitini, çevrilmələr zamanı baş verən fiziki hadisələri öyrənir.

Müasir fiziki - kimyanın xarakterik xüsusiyyətlərindən biridə ondan ibarətdir ki, o fiziki və kimyəvi tədqiq metodları arasında harmonik əlaqə yaradır. Fiziki kimya, kimya və eləcə də kimya ilə qarışıq olan elmlərin nəzəri əsaslı təşkil edir. Ona görə də əvvəllər fiziki kimyaya “ nəzəri kimya ” deyilirdi.

Fiziki- kimya elminin praktiki əhəmiyyəti xüsusi ilə böyükdür. Belə ki, o fiziki kimyəvi qanunauyğunluqları əvvəlcə laboratoriya, sonra isə kiçik miqyaslı zavod qurğularında yoxlamaqla gələcək istehsalatın əsasını qoyur. Prosesin gedişi üçün optimal şəraiti tapılır və istehsalat şəraitində bu proseslər şüurlu sürətdə idarə olunur. Fiziki kimyanın əsas ümumi vəzifəsi öyrənilən sistemi təşkil edən maddələrin molekullarının quruluş və



xassələrinin öyrənilməsinə əsasən kimyəvi prosesin müxtəlif şəraitdə zamana görə gedişini və alınan son nəticəsini ( tarazlıq halını ) qabaqcadan xəbər verməkdən ibarətdir.

Hazırda elmi tədqiqat laboratoriyalarında və zavodlarda fiziki-kimyəvi analiz üsullarından geniş istifadə edilir. Bu üsullara misal olaraq polyaroqrafik, kallorimetrik, xromtoqrafik, potometri və s analiz üsullarını göstərmək olar.

Fiziki – kimya aşağıdakı bölmələrdən ibarətdir:

1. Maddələrin aqreqat halı
2. Kimyəvi termodinamika
3. Kimyəvi kinetika
4. Kimyəvi tarazlıq və tarazlıqə təsir edən amillər
5. Fazalar kimyası
6. Məhlullar
7. Elektrokimya
8. Kolloid kimya

## Mühazirə-4

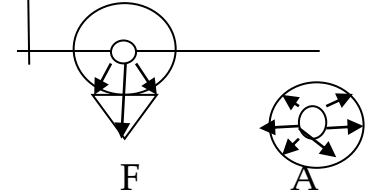
### Səthi gərilmə energisi. Mayelərin səthi gərilməsi. Səthi gərilmənin qiymətinə təsir edən amillər.

Mayelərin daxilində və səthində yerləşən malekullar digər malekullar tərəfindən göstərilən qarşılıqlı təsir qüvvəsini nəzərdən keçirək. Mayenin daxilində yerləşən "A" malekullarınadigər malekullar tərəfindən cazibə qüvvəsi təsir edir.

B

Bu qüvvələr bütün istiqamətdə eyni olduğundan Onların yekun qiyməti sifira bərabər olur.

Mayenin səthindəki malekullar "B" həm maye daxilindəki malekullar tərəfindən həm də maye üzərindəki buxar malekullar tərəfindən cəzb edilir. Maye malekullarının cazibə qüvvəsi nisbətən çox olur.



Buna görə də səthdə yerləşən malekullar mayenin daxilinə doğru dartılır.

Nəticədə mayelərdə səthi gərilmə qüvvəsi meydana çıxır. Bu qüvvənin təsiri nəticəsində mayenin səth təbəqəsi mümkün olan ən kiçik səth, yəni siferik səth yaratmağa çalışır. Beləliklə :

Mayenin səthinə təsir edərək ən kiçik siferik səth yaratmağa cəhd göstərən qüvvəyə səthi gərilmə qüvvəsi deyilir.

Vahid səthə düşən səthi gərilmə qüvvəsinə (başqa sözlə vahid səthin əmələ gəlməsinə sərf olunan enerjiyə ) səthi gərilmə əmsalı deyilir və  $\sigma$  işarə edilir. Səthi gərilmə əmsalının vahidi N /m-dir

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{\text{coul}}{m^2} = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m}$$

Ən çox səthi gəlirlməyə malik olan maddə civədir. 20°C-dən civənin səthi gəlirlməsi  $\sigma = 472 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  20°C-də su üçün səthi gəlirlmə

$\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ . Kiçik səthi gərilmə qüvvəsinə malik olan mayələrə misal spirt, efiri, aseton, benzol və.s göstərmək olar.

Mayelərin səthi gəlirlməsi temperaturdan asılıdır. Eyni zamanda mayenin təbiətindən , ətraf mühitdən də asılıdır. Məhlulaların səthi gərilməsi həll olan maddənin təbiətindən və məhlulun qatılığından asılıdır.

D.İ.Mendeleyev 1860-cı ildə müəyyən etmişdir ki mayelərin səthi gərlilməsi temperaturanın artması ilə xətti olaraq aşağı düşür.O, belə nəticəyə gəlmişdir ki, hər bir maye üçün elə temperatura mövcudur ki həmin temperaturada mayenin ( $\sigma = 0$ ) səthi gərlilməsi sifıra bərabər olur. Bu temperaturanı Mendeleyev mayelərin mütləq qaynama temperaturası adlandırmışdır.Sonralar bu temperaturaya kritik (ifrat ) temperatura adı verilmişdir.

Səthi gərlilmə bu və ya digər proseslərdə geniş istifadə olunur.Onu ölçmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir.Bunlardan ən çox işlənəni lakin çoxda dəqiq olmayanı stalaqmometr üsuludur.Staloqmometr kapilyarlı pipetdən və aşağı hissədə şiliflənmiş şüşə lövhədən ibarət oturacağı olan cihazdır.

Maye kapilyarın kürəciyinə doldurulur A xətti düzəldilir sonra maye B xəttinə kimi damcı-damcı axıdılır damcılarn sayı qeyd edilir.Bu üsulun mahiyyəti kapilyardan qopub düşən damcının çəkisini müəyyən etməkdən ibarətdir.

A xəttindən B xəttinə qədər axan mayenin həcmi ümumi halda V, bu həcmdə olan damcılarn sayını  $n_m$ , mayenin sıxlığını  $\rho_m$ , sərbəst düşmə təcilini g ilə ifadə etsək onda bir damcının çəkisini aşağıdakı formula ilə müəyyən etmək olar:

$$m = \frac{V \cdot \rho_m \cdot g}{n_m} \quad (1)$$

Eyni zamanda bir damcının " m " kütləsi mayenin səthi gərlilməsi ilə mütənasib olub  $2 \pi \tau \sigma_m$ - ya bərabər olur.

$$m = 2 \pi \tau \sigma_m \quad (2)$$

$\tau$  – kapilyarın radiusudur.

$\sigma_m$  – mayenin səthi gərlilmə əmsalidir.

(1 ) və (2 ) –dən yazı bilərik

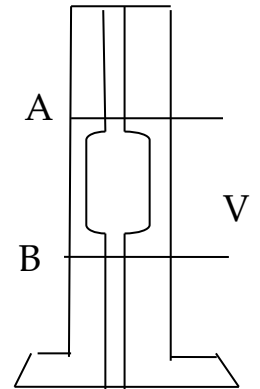
$$\frac{V \rho_m g}{n_m} = 2 \pi \tau \sigma_m$$

(3)

$$2 \pi \tau = K$$

$$\frac{V \rho_m \cdot g}{n_m} = k \cdot \sigma_m \quad \text{burada}$$

$$\sigma_m = \frac{V \rho_m g}{n_m \cdot K} \quad (4) \text{ olacaqdır.}$$



Səthi gərilməni təyin etdikdə buradakı V və K-i təyin etmək çətinlik törədir. Ona görə də adətən etalon mayedən kimi çox vaxt sudan istifadə edilir. Etalon mayenin  $\sigma_0$ ,  $\rho_0$  məlum olur, stalaqometrin V həcimdən  $n_0$  - təyin edilir. Su üçün səthi gərilmə əmsalını yazsaq alarıq.

$$\sigma_{H_2O} = \frac{V \cdot \rho_{H_2O} \cdot g}{n_{H_2O} \cdot K} \quad (5)$$

(4)-ü (5)-ə bölsək alarıq:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{H_2O}} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n_m \cdot k} : \frac{V \cdot \rho_{H_2O} \cdot g}{n_{H_2O} \cdot K} = \frac{\rho_m \cdot n_{H_2O}}{n_m \cdot \rho_{H_2O}} \quad (6)$$

(6) – dan  $\sigma_m$  təyin etsək alarıq :

$$\sigma_m = \sigma_{H_2O} \frac{\rho_m \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n_m}$$

Mayelərin qabaqcadan temperaturunu ölçüb cədvəldə  $\rho_m$  və  $\rho_{O(H_2O)}$ - un ədədi qiymətini tapırıq.  $n_m$  və  $n_{O(H_2O)}$  isə təcrübi yolla tanılır. Sonra məlum qiymətlərə əsasən  $\sigma_m$  hesablaya bilərik.

## Mühazirə-7

### **Termodinamikanın I qanunu və onun müxtəlif proseslərə tətbiqi**

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

dəyişməsinə müəyyən etmək mümkündür. Termodinamikada müxtəlif hesablamalarda məhz daxili enerji dəyişməindən istifadə olunur. Enerji heçdən yararlanmadığı üçün termodinamikanın I qanununa görə enerji sərflənmədən iş görən mühərrik, yəni I növ əbədi mühərrik mümkün deyil.

Termodinamikanın I qanununu aşağıdakı kimi də ifadə etmək olar: Sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına və sistemin iş görməinə sərf olunur. Rifazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

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

Q- istilik; W- görülan iş,  
 $\Delta U$ - daxili enerji dəyişməsi.

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

$$Q - W = \Delta U$$

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

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

Termodinamikanın I qanununu müxtəlif proseslərə tətbiq edək:

T=const. İzotermik proseslər. əgər sistemdəki işçi cisim ideal qazdırsa, ideal qazın daxili enerjisi təzyiq və həcmdən asılı olmayıb, yalnız temperaturun funksiyasıdır. Ona görə də izotermik proses zamanı  $\Delta U = 0$  olacaq,  $Q_T = W$  (2) (indeksdə yazılmış parametrlər proses zamanı həmin parametrlərin sabit qaldığını göstərir/kgar sistemdə yalnız genişlənmə işi görülərsə onda,  $W = p\Delta V$ . Sonsuz kiçik proseslər üçün  $W = pdV$  olur. (2) tənliyini sonsuz kiçik proses üçün yazıb inteqrallasaq alarıq.

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

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

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

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

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

$$H = U + pV$$

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

## Mühazirə-2

### Maddənin aqrebat halı, ideal qazın hal tənliyi, ideal qazın molekulkinetik nəzəriyyəsi və müddəaları

Şəraitindən asılı olaraq maddə üç aqrebat halında – qaz, maye və ya bərk ola bilər. Hər bir bəsit və ya mürəkkəb maddəyə bir qaz, bir maye və bir neçə bərk forma uyğun gəlir.

Qaz sistemləri termodinamika və kinetikanın öyrədilməsində ən əyani modeldir. Maddələrin kondensləşmiş halda xassələrini izah etmək üçün müxtəlif şəraitlərdə qazların xassələrini bilmək zəruridir. Belə ki, ideal qazların xassələrindən asanlıqla ideal maye məhlullarının xassələrinə, sonra isə real məhlulların xassələrinə keçmək

Mümkündür. Məhz bu səbəbdən də universal qaz sabiti yalnız ideal qazların hal tənliyinə deyil, həm də real qazların hal tənliyinə, məhlulların osmos təzyiqinin tənliyinə və qalvanik elementlərin elektrik hərəkət qüvvəsinin tənliyinə daxildir.

Molekulları arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olan qaza ideal qaz deyilir.

İdeal qaz qaz halının nəzəri modeli olub aşağıdakı müddəalara əsaslanır...

Qaz molekulları maddi nöqtədir və qaz hissəcikləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. İdeal qazın hal tənliyi Boyle-Mariot, C.Şarl, J.Gey-Lüssak və A.Avoqadro qanunlarından alınır. Üç qaz qanununa əsasən ümumiləşdirilmiş qaz qanununu- ideal qazın hal tənliyini çıxarmaq mümkündür.

Tutaq ki başlanğıc halında qaz  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ , son halda isə  $P_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$  parametrləri ilə xarakterizə olunur. Başlanğıc haldan son hala iki mərhələdə keçmək olar. Əvvəlcə sabit  $T_1$  temperaturunda təzyiqi  $P_1$ -dən  $P_2$ -yə dəyişək, bu zaman həcm  $V_1$ -dən  $V'$ -ə dəyişəcəkdir. Onda Boyle-Mariot qanununa əsasən yazıla bilər

$$P_1 V_1 = P_2 V'$$

Sonra isə sabit  $P_2$  təzyiqində temperaturu  $T_1$ -dən  $T_2$ -yə dəyişək, bu zaman həcm  $V'$ -dən  $V_2$ -yə dəyişəcəkdir. Onda Gey-Lüssak qanununa əsasən yazıla bilər

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

Avaqadro qanununa görə eyni təzyiq və temperaturda iki eyni və ya müxtəlif qazın həcmələrinin nisbəti onların mol nisbətinə bərabərdir.

$$V_A/V_B = n_A/n_B$$

$$Pv = nRT$$

Burada  $n = m/M$ -ideal qaz;  $n$  mol sayıdır. Sonuncu ifadəni aşağıdakı kimi də yazıla bilər

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

İdeal qazın bu tənliklərinə Klapeyron-Mendeleyev tənliyi deyilir. Bu tənlikdə qazın təbiətindən asılı olan yeganə kəmiyyət onun molyar kütləsidir. Klapeyron-Mendeleyev tənliyi fiziki kimyanın əsas tənliklərindən biridir.

Qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi aşağıdakı müddəalara əsasən qurulur.

1. Molekullar müəyyən kütləli maddi nöqtələrdir. Molekulların ölçüləri onların arasındakı məsafə ilə müqayisədə sonsuz kiçikdir.
2. Molekullar fasiləsiz və nizamsız (xaotik) hərəkətdə olur.  
Toqquşmalararası müddətdə molekullar xətti hərəkət edir.  
Molekulların bütün istiqamətlər üzrə hərəkəti eyni ehtimallıdır.
3. Molekulların sürəti ixtiyarı qiymət ala bilər
4. Molekullar arasında itələmə və cazibə qüvvələri mövcud deyildir.  
Toqquşma zamanı molekullar özlərini kiçik ölçülü elastik kürelər kimi aparır

Bu modelə əsasən qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsində aşağıdakı tənlik alınmışdır.

$$Pv = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2}$$

Bütün məlum maddələr şəraitdən asılı olaraq qaz, maye və bərk halında ola bilər. Bu maddənin aqrekat halıdır.

Xarici şəraiti ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ) dəyişməklə istənilən maddənin aqrekat halını dəyişmək olar. Maddənin aqrekat halının dəyişməsi onun kimyəvi xassəsinə və kimyəvi tərkibinə təsir göstərmir, lakin fiziki xassələrinə təsir göstərir. Məsələn: Suyu qızdırdıqda buxara, soyuduqda isə buza çevrilir. Deməli su üç aqrekat halda mövcud olur:



su, buz, buxar. Lakin onların fiziki xassələri ( sıxlığı , həcmi və s) müxtəlifdir.

Fiziki xassələrin müxtəlifliyi onunla izah edilir ki, maddənin molekulları müxtəlif hallarda müxtəlif məsafələrdə olur. Buna görə də molekullar arasında təsir qüvvəsi, yəni cəzətmə və dəf etmə qüvvəsində müxtəlif olur.

Qazlarda molekullar bir- birindən başqa aqreqat hala nisbətində böyük məsafədə yerləşirlər. Ona görə də onlar arasında ki, cəzətmə qüvvəsi də zəif olur.

Qazların sıxlıqları olduqca kiçikdir, onlar xüsusi formaya və xüsusi həcmə malik olmurlar. Təzyiq artdıqda qazların həcmi genişlənir. Qazlarda molekullar arasındakı məsafə çox olduğundan onları asanlıqla sıxmaq olur.

Mayelərdə isə molekullar bir –birinə qazlara nisbətən daha yaxın olurlar. Ona görə də molekullar arasında cəzətmə qüvvəsi artır. Mayələrin sıxlığı qazlarınkindən bir neçə dəfə artıqdır.

Mayələr xüsusi həcmə malik olurlar. Belə ki, artan cazibə qüvvəsi molekulların bir –birindən ayrılmasına imkan vermir. Lakin mayelərdə molekullar nizamsız (xaotik) irəliləmə (rəqsi) hərəkətdə olur. Buna görə də mayələrin xüsusi forması olmur. Onlar yalnız doldurulduğu qabın formasına malik olurlar.

Maye molekulları arasında kifayət qədər dəf etmə qüvvəsi olduğundan təzyiq artdıqda mayələrin həcmi az dəyişir və onları sıxmaq çox çətin olur.

Bərk maddələrdə isə hissəciklər bir- birinə o qədər yaxın olur ki, bu zaman cazibə qüvvəsi itələmə qüvvəsinə bərabər olur. Bunun nəticəsində hissəciklər (molekul, atom, ion) fəzanın müəyyən bir nöqtəsində qeometrik olaraq düz yerləşirlər və fəza kristal qəfəsini əmələ gətirirlər.

Bərk maddələr həm xüsusi həcmə, həm də xüsusi formaya malik olurlar. Son zamanlar alimlər maddənin 4- cü halı olan plazma halını müəyyən etmişlər.

Plazma – elektrik yükü ilə yüklənmiş hissəciklərin , elektronların, müsbət yüklü atom nüvələrinin və ya ionların xoatik hərəkətində olan istənilən obyektə deyilir.

Maddənin plazma halı maddənin qaz halında hər hansı bir ionlaşdırıcının (yüksək temperaturanın, elektrik yükünün, yüksək enerjinin, elektromaqnit şüalanmasının) təsiri nəticəsində əmələ gəlir.

Plazma iki növ olur.

İzotermiki, qazboşalması.

İzotermiki plazma yüksək temperaturanın təsiri nəticəsində əmələ gəlir. Bu plazma çox davamlıdır. Bütün ulduzlar aləmi və günəş buna misaldır.

Plazma şar şəkilli şimşəkdir. Kosmik fəzada yalnız plazma halı olur. Qazboşalması plazma elektrik boşalması nəticəsində əmələ gəlir.

Məs: Qazla işıqlanan boruları misal göstərmək olar. Bu yalnız elektrik sahəsi olduqda davamlıdır. Xarici sahənin təsiri olmadıqda qaz boşalma plazma dərhal yox olur. İldırım çaxdıqda plazma halı meydana gəlir. Plazma milyonlarla dərəcə temperaturaya malik olur. Onlar elektrik keçirmə qabiliyyətinə malikdir. Temperatura artdıqda elektrik keçiriciliyi artır. O, maqnit və elektrik sahəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Temperaturun 10 – 100 min dərəcə intervalında plazma “soyuq”, milyon dərəcədə isə “qaynar” adlanır. Plazma bütünlükdə elektroneytraldır.

### **Mühazirə-3**

**İdeal qaz qanunları, onların real qazlara tətbiqi. Qaz qarışığı**

**BOYL-MORİOTT QANUNU** Boyle-Mariott ideal qaz kütləsinin sabit temperaturda həcmi ilə təzyiqi arasındakı nisbi asılılığı müəyyən etmişdir. Qazın həcmi ilə təzyiqi arasındakı asılılığı öyrənərkən aşağıdakı qanun çıxarılmışdır. Sabit temperaturda qaz kütləsinin təzyiqi həcmə düz mütənasibdir. Bu qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{və ya } V_1P_1 = V_2P_2 = \text{sabit}$$

$V_1$  – qazın ilk həcmi,

$V_2$  – qazın sonrakı həcmi,

$P_1$  – qazın ilk təzyiqi,

$P_2$  – qazın sonrakı təzyiqi,

Deməli, Boyle-Mariott qanununa görə qazın təzyiqi ilə həcmnin vurma hasilini sabit kəmiyyətə bərabərdir.

**GEY-LÜSSAK QANUNU.** Gey – Lüssak sabit təzyiqdə ideal qaz kütləsinin tutmuş olduğu həcm ilə onun temperaturu arasındakı nisbi asılılığı müəyyən etmişdir. Qazın həcmi ilə temperaturu arasındakı asılılığı öyrənərək aşağıdakı qanunu çıxarmışdır. Sabit təzyiqdə qaz kütləsinin həcmi, qazın temperaturu hər dəfə bir dərəcə yüksəldikdə 00C-də tutduğu həcmə  $t/273$  hissəsi qədər artır. Bu qanunun riyazi ifadəsi belədir:  $V_t = V_0 + V_0 \cdot \frac{t}{273}$

$V_t$  – qazın  $t$  temperaturdakı həcmi,

$V_0$  – qazın 00C-dəki həcmi

İkinci düsturu sadələşdirdikdə:

$$V_t = \frac{V_0(273+t)}{273} \quad \text{olar}$$

Burada,  $y$  – beynəlxalq yüzdərəcəli şkala ilə ölçülmüş temperaturdur. Temperatur 2730C-yə bərabərdirsə bu temperatura mütləq sıfır temperaturu deyilir və „ $T$ “ ilə işarə edilir. Mütləq temperatur  $T = 273 + t$  olur. tənliyində mütləq temperaturu tətbiq etsək:

$$V_t = \frac{V_0 \cdot T}{273} = \text{olar.}$$

$V_0/273$  qaz kütləsi üçün sabit kəmiyyət olduğundan  $V/T = \text{sabit}$  və ya  $V/T = V_1/T_1$  olur (10.5) Deməli, sabit təzyiqdə qazın həcmi mütləq temperatur ilə düz mütənasib olaraq dəyişir.

**ŞARL QANUNU.** Şarl ideal qaz kütləsinin həcmi sabit saxlayaraq qazın təzyiqi ilə temperaturu arasındakı asılılığı aydınlaşdırmışdır. O, müəyyən etmişdir ki, qazın həcmi sabit saxlayıb temperaturu bir dərəcə dəyişdikdə qaz öz təzyiqini  $t/273$  qədər artırmış olur. Şarl qanunu aşağıdakı kimi ifadə olunur. Sabit həcmdə qazın temperaturu bir dərəcə dəyişilərsə qaz öz təzyiqini 00C-dəki təzyiqini  $t/273$  qədər artırmış olur. Qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimi olur:

$$P_t = P_0 + P_0 \frac{t}{273}$$

$P_t$  – qazın  $t$  temperaturdakı təzyiqi,

$P_0$  – qazın 00C-dəki təzyiqi,

$t$  – qazın temperaturudur.

yuxarıdakı düstura mütləq temperaturu tətbiq etsək:

$$P_t = \frac{P_0(273+t)}{273} = \frac{P_0 \cdot T}{273} \text{ olar.}$$

$\frac{P_0}{273}$  qaz kütləsi üçün sabit olduğundan  $P_0/T = \text{sabit}$  və ya  $P/T = P_1/T_1$  olar (10.7) Deməli, sabit həcmdə qazın təzyiqi mütləq temperatur ilə düz mütənasib olaraq dəyişir.

**AVOQADRO QANUNU.** Maddələr qaz halında olduqda onların bir çox xassələri ümumi olur. Məsələn, maddənin təzyiqi bərabər surətdə dəyişilərsə bu zaman bərk və maye maddənin həcmi dəyişməsi müxtəlif olacaqdır. Qaz maddələrində isə həcm demək olar ki, eyni dəyişəcəkdir. Maddəni eyni dərəcədə qızdırdıqda bərk və maye maddələrin hər birinin genişlənməsi müxtəlif olacaqdır. Qaz maddələrində isə genişlənmə demək olar ki, bərabər olacaqdır. Ona görə də A.Avoqadro aşağıdakı qanunu çıxarmışdır.

Eyni temperatur və eyni təzyiqdə qazların bərabər həcmində bərabər miqdarda molekul vardır. Avoqadro qanununa görə bütün maddələrin qrammolekullarının kütləsi müxtəlif olmasına baxmayaraq onların hamısında eyni miqdarda molekul vardır. Bu molekulların sayı  $6,02 \cdot 10^{23}$  -ə bərabərdir. Bə ədədə Avoqadro ədədi deyilir. Misal. Bir qram-molekul hidrogen qazı, bir qram-molekul azot qazı, bir qram-molekul karbon qazı və ya 2 q hidrogen qazı, 28 q azot qazı, 44 q karbon qazı götürsək, bunların hər birinin qramla miqdarı eyni olmasa da qram-molekullarının sayı eyni olduğu üçün hər birində eyni sayda molekul vardır ki, bunların da sayı  $6,02 \cdot 10^{23}$  -ə bərabərdir. Avoqadro ədədi aşağıdakı düstur üzrə tapılır.

$$N = F/e$$

N - Avoqadro ədədi

F – Faradey ədədi

e – elektronun yükü =  $4,8 \cdot 10^{-19}$  e st v və ya  $1,6 \cdot 10^{-19}$  kulon

Düsturda qiymətləri yerinə yazdıqda:

$$N = 96500 / 1,6 \cdot 10^{-19} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/q} \cdot \text{mol}$$

BS – sisteminə görə

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/kq} \cdot \text{mol}$$

Avoqadro qanunundan belə bir nəticə çıxır ki, qaz halında olan maddələrin qram-molekulları eyni şəraitdə bərabər həcm tutmalıdır. Normal şəraitdə (00C temperatur, 760 mm civə sütunu və ya 1 atmosfer təzyiqdə) qazın bir qram-molekulunun tutduğu həcm 22,4 litrə bərabərdir. Bu qram-molekul həcmi adlanır.

Texnikada müxtəlif qaz qarışıqlarından geniş istifadə edilir. Əgər qaz qarışığı ideal qaz qanunlarına tabe olarsa belə qaz qarışıqlarına ideal qaz qarışığı deyilir.

Real qaz qarışılığının sıxılığı nə qədər çox olarsa onların ideal qaz qanunlarında meyl etməsi də çox olur. İdeal qaz qarışıqlarının əsas qanun Dalton tərəfindən verilmişdir. Bu qanunun mahiyyəti belədir: Bir biri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olmayan qazlardan təşkil olunmuş qaz qarışığının ümumi təzyiqi, həmin qarışığa daxil olan bütün qazların normal təzyiqlərinin cəminə bərabərdir:

$$P_{\text{üm}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n \quad (1)$$

Yüksək təzyiqdə və alçaq temperaturda qaz qarışığı Dalton qanuna dəqiq tabe olmur. Qaz qarışığının ümumi təzyiqindən qazın payına düşən hissəyə qazın porsial təzyiqi deyilir. Qaz qarışığını əmələ gətirən ayrı-ayrı qazların porsial təzyiqi məlum olduqda qarışığın ümumi təzyiqini asanlıqla tapmaq olar. Eləcə də qarışığın həcm tərkibinə və ümumi təzyiqinə əsasən ondakı qazların porsial təzyiqlərini hesablamaq olar.

Qaz qarışığında hər bir qazın təzyiqini Mendeleyev düsturuna əsasən aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$P_1 = n_1 \frac{RT}{V_{\text{üm}}}, \quad P_2 = n_2 \frac{RT}{V_{\text{üm}}}, \quad P_3 = n_3 \frac{RT}{V_{\text{üm}}}, \dots$$

Burada  $V_{\text{üm}}$  -qaz qarışığının üm həcmidir.  $n_1; n_2; n_3; \dots$  qaz qarışığındakı ayrı-ayrı qazın mol sayıdır. Bu qiymətləri (1) –də nəzərə alsaq yaza bilərik.

$$P_{\text{üm}} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V_{\text{üm}}}$$

Burada  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i$  ilə işarə etsək

$$P_{\text{üm}} = \sum n_i \frac{RT}{V_{\text{üm}}} \quad \text{və ya} \quad P_{\text{üm}} V_{\text{üm}} = \sum n_i RT$$

$\sum n_i$  – qaz qarışığında ümumi molekuların sayılır.

Qaz qarışığında normal təzyiqlə yanaşı porsial həcm anlayışından da istifadə edilir. Qaz qarışığının ümumi həcmindən ayrı-ayrı qazın payına düşən hissəyə qazın porsial həcmi deyilir, və  $V_1; V_2; V_3 \dots$  ilə işarə edilir. Qaz qarışığının ümumi həcmi qaz qarışığını təşkil edən ayrı-ayrı qazın normal həcmələri cəminə bərabərdir.

$$V_{\text{üm}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n$$

Qaz qarışığını təşkil edən bir qaz üçün Boyl – Mariott qanununu yazmaq olar.

$$P_{\text{üm}} \cdot V_1 = P_1 \cdot V_{\text{üm}} \quad \text{və ya}$$

$$\frac{P_1}{V_1} = \frac{P_{\text{üm}}}{V_{\text{üm}}}$$

Bu ifadəni qaz qarışığındakı başqa qazlar üçündə yaza bilərik. Beləliklə qazlar qarışığını təşkil edən hər bir qazın porsial təzyiqini onun porsial həcminə olan nisbəti sabit kəmiyyət olub qazlar qarışığının ümumi təzyiqinin ümumi həcminə olan nisbətində bərabərdir.

İstehsalatda və texnikada qaz qarışıqlarının təzyiqinin xüsusi cihazlar vasitəsi ilə ölçmək olar. Qarışıqda olan porsial təzyiqləri isə Dalton qanununa əsasən hesablamaq lazım gəlir.

Porsial təzyiq və porsial həcmi hesablamaq üçün həcmə görə %, kütləyə görə %,  $k$  mol hissə və mol hissə anlayışlarından istifadə edilir.

Həcmə görə faiz kubmetrlə ( $\text{m}^3$ ) ifadə edilir. Verilmiş temperatura və təzyiqdə, qazlar qarışığının  $100 \text{ m}^3$  həcmində olan qazın  $\text{m}^3$  həcmi həcmə görə faiz hissəsi adlanır.

$$V_1, \% = \frac{V_1}{V_{\text{üm}}} \cdot 100 \quad V_2, \% = \frac{V_2}{V_{\text{üm}}} \cdot 100 \quad \text{və s.}$$

Hər bir qazın porsial həcmnin qaz qarışığının ümumi həcminə olan nisbətində həcmə görə hissə deyilir və  $r$  işarə edilir.

$$\frac{V_1}{V_{\text{üm}}} = r_1; \quad \frac{V_2}{V_{\text{üm}}} = r_2$$

bu qiymətləri əvvəlki tənlikdə yerinə yazsaq alarıq :

$$V_1, \% = r_1 \cdot 100; \quad V_2, \% = r_2 \cdot 100 \quad \text{və s}$$

Verilmiş təzyiq və temperaturada qaz qarışığının 100 kq kütləsində olan ayrı-ayrı qazların kiloqramlarla miqdarı kütləyə görə (%) faiz adlanır.

$$m_1, \% = \frac{m_1}{m} \cdot 100; \quad m_2, \% = \frac{m_2}{m} \cdot 100 \quad \text{və s}$$

$m_1; m_2$  .....ayrı – ayrı qazların kütləsi,  $m$  –isə qaz qarışığının ümumi kütləsidir. Mol (kilomol) hissə ilə hər hansı qazın miqdarı həmin qazın mol (kilomol) miqdarının sayı qaz qarışığının ümumi mollarının (kilomolların) sayına olan nisbətində bərabərdir.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_1}{\sum n}$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_2}{\sum n}$$

$$N_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_3}{\sum n}$$

Burada

$N_1, N_2, N_3$  birinci, ikinci, üçüncü.... qazın mol (kilomol) hissəsi;

$n_1, n_2, n_3 + \dots$  ayrı-ayrı qazların mol (kilomol) sayı;

$\sum n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n$  qaz qarışığında ümumi molların (kilomolların) sayıdır. Ayrı-ayrı qazların mol hissələrinin cəbri cəmi vahidə bərabərdir.

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n = 1$$

Mol hissəni 100 -ə vurduqda mol % alırıq

## Mühazirə-8

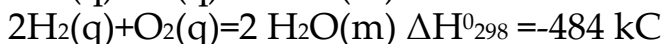
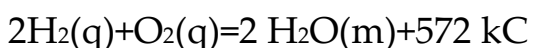
### Termokimya. Hess qanunu.

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

1. Termokimyəvi
2. Termodinamiki

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

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



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

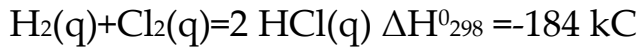


Termokimyada əmələ gəlmə və yanma istilikləri mühüm əhəmiyyətə malikdir.

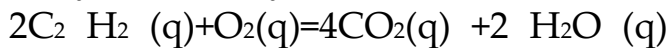
Verilmiş şəraitdə bəsit maddələrdən 1 mol mürəkkəb maddə əmələ gəldikdə müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **əmələ gəlmə istiliyi** deyilir. Hər hansı bir element bir neçə allotropik modifikasiya əmələ gətirirsə, verilmiş şəraitdə



davamlı modifikasiya götürülür. Məs., karbon üçün qrafit, kükürd üçün rombik forma və s. Tərifdən görünür ki, bu bəsit maddələrin əmələ gəlmə istilikləri sıfırdır. Əmələ gəlmə istiliyi  $\Delta H_f$ -lə işarə olunur, məsələn:



Bu tənliyə görə  $\Delta H^0$  ( $\text{HCl}$ ) = -92 kC/mol 298 temperaturu, o-prosesin atmosfer təzyiqində getməsinə göstərir. 1 mol maddə  $\text{O}_2$ -də yanarkən müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **yanma istiliyi** deyilir. Bu zaman nəzərdə tutulur ki, maddənin tərkibində olan elementlər yüksək oksidləşmə dərəcəsinə oksidləşirlər. Əks halda alınan məhsullar göstərilməlidir. Adətən nəzərdə tutulur ki, yanma zamanı  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$ , üzvi maddələr yandıqda  $\text{N}_2$  alınır. Tərifdən göründüyü kimi baş oksidlərin yanma istiliyi sıfıra bərabərdir.

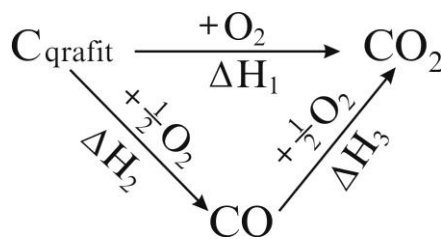


$$\Delta H_{298}^0 = -2600 \text{ kC}$$

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

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

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



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

Hess qanunundan aşağıdakı mühüm nəticələr çıxır:

1. Düz reaksiyanın istilik effekti ədədi qiymətcə tərs reaksiyanın

istilik effektinə bərabər olub, işarəcə əksdir.

2. Reaksiyanın istilik effekti bərabərdir: məhsulların əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi, minus başlanğıc maddələrin əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi.

## **Mühazirə-10**

### **Karno tsikli və onun faydalı iş əmsalı. Entropiya**

Termodinamikanın II qanunu enerji çevrilməsinin istiqamətini müəyyən edir. Başqa sözlə, verilmiş temperatur, təzyiq və qatılıqda prosesin hansı istiqamətdə baş verdiyini müəyyənləşdirir.

Termodinamikanın II qanununu müxtəlif cür ifadə etmək olar.

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

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

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

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

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

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

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

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

olur.

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

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{max}$$

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

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2} \quad (1)$$

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

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

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

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

Tərifə görə                      olar

$$dS = \frac{\delta Q_{dönər}}{T}$$

## Mühazirə-6

### Əsas termodinamiki və termokimyəvi anlayışlar. Sistem və sistemin hal parametrləri.

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

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

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

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

Getmə şəraitindən asılı olaraq aşağıdakı proseslər fərqləndirilir:

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

## Mühazirə-9

### Termodinamikanın II qanunu. Dönər və dönməyən proseslər

Proseslərin istiqamətini müəyyən edən kriterialar termodinamikanın ikinci qanununun ilə tapılır. Beləliklə, termodinamikanın ikinci qanununu proseslərin istiqaməti, onların mümkün olub-olmaması və tarazlıq halını müəyyən edir.

Termodinamikanın ikinci qanunu birinci qanun kimi insanların təcrübəsinin ümumiləşdirilməsinin nəticəsi olub, təbiətin ən fundamental qanunlarından biridir. Termodinamikanın ikinci qanunu təbii proseslərin dönməzliyini və makroskopik sistemdə baş verən mümkün enerji çevrilmələrinin istiqamətinə məhdudiyət qoyulmasını özündə əks etdirir. Termodinamikanın ikinci qanunu S.Karno tərəfindən istilik maçınlarında istiliyin içə çevrilməsi zamanı kəşf edilmişdir. Sonralar bu qanun R. Klauzis və U.Tomson (Lord Kelvin) tərəfindən inkişaf etdirilmişdir.

Termodinamikanın ikinci qanununa bir-biri ilə ekvivalent olan müxtəlif təriflər verilmişdir. Bunlardan biri Klauzius postulatıdır.. yeganə nəticəsi istiliyin soyuq cismdən isti cismə verilməsi olan proseslər toplusu mümkün deyildir.

Termodinamikanın ikinci qanununa Tomsonun verdiyi qanun beledir...istənilən proseslər toplusunun yeganə nəticəsi istiliyin işə çevrilməsi ola bilməz

Hər iki ifadə termodinamikanın qanununun tərifləridir və biri-biriləri ilə ekvivalentdir, yəni bunlardan biri digərinə əsasən isbat edilə bilər.

Ostvald termodinamikanın ikinci qanununa belə bir tərif vermişdir... ikinci növ əbədi mühərrik mümkün deyildir.

Qeyd etmək lazımdır ki, termodinamikanın ikinci qanunun tərifləri başqa qanunlara və ya qaydalara əsasən isbat edilmir. Onlar özlərindən çıxan bütün nəticələrlə təsdiq olunur., lakin isbat olunmayan müddəalardır.

Termodinamik proseslərin təsnifatı veriləndə göstərdi ki, təbiətdə baş verən bütün proseslər dönməyəndir. Klassik termodinamika real proseslərin daxili mexanizmini açmağa imkan vermir. O, yalnız təcrübəyə əsaslanaraq, təbii proseslərin bir istiqamətdə getməsi faktını termodinamikanın ikinci qanunu ilə ifadə edir.



Proses nəticəsində sistemdə və xarici mühitdə heç bir dəyişiklik qalmazsa və sistem ilk halına qayıdırsa, belə prosesə dönən proses deyilir. Əgər sistem ilk halına düz və əks proseslər nəticəsində qayıdarkən sistemin özündə və xarici mühitdə hər hansı dəyişiklik qalarsa, belə prosesə dönməyən proses deyilir. Tarazlıqda olan sistemə fasiləsiz şəkildə sonsuz kiçik qüvvə təsir edərsə onun fasiləsiz və ardıcıl olaraq tarazlıq hallarının keçməsinə, sistemdə tarazlıqda olan prosesin getməsi deyilir. Bu halda sistemin hər hansı vaxtdakı halı tarazlıq halından sonsuz kiçik kəmiyyət qədər fərqlənir. Tarazlıqda olan prosesə xarici mühitdən sonsuz kiçik qüvvə təsir etdikdə prosesin istiqamətinin dəyişməsinə dönmə deyilir. Beləliklə, dönən və tarazlıqda olan proseslər anlayışı bir - birinə uyğun gəlir. Tarazlıqda olan proseslərdən fərqli olaraq tarazlıqda olmayan proseslər, tarazlıqda olan sistemə böyük qüvvə təsir etdikdə baş verir. Tarazlıqda olmayan proseslərin xarici mühitlə əlaqəsi kəsildikdə isə proses ani olaraq dayanmır. Deməli, izolə edilmiş sistemdə baş vermiş tarazlıqda olmayan proses, sistemin yenidən tarazlıq halına çatmasına qədər davam edəcəkdir. Belə proseslərin xarakterik xüsusiyyətləri onların dönməyən olmalarıdır, yəni həmin şəraitdə xarici mühitdə çox kiçik dəyişmə olduqda proses geri dönmür. Təbiətdə gedən bütün proseslər termodinamik nöqtəyi – nəzərdən dönməyən proseslərdir. Dönməyən proseslər özbaşına müəyyən bir istiqamətdə getməyə çalışır və geri dönmür (yəni əks istiqamətdə getmir). Məsələn, qazların qarışması dönməyən proseslərə misal ola bilər. Adı təcrübədən məlumdur ki, qarışan qazlar özbaşına tərkib hissələrinə ayrılmaz. Bunun üçün başqa bir sistem bu sistem üzərində iş görməlidir. Təbiətdə gedən bütün proseslərin dönməyən olmasına baxmayaraq dönən proseslərin termodinamik təhlili sadə olduğu üçün əsas etibarı ilə dönən proseslərdən bəhs edəcəyik. Son illərdə dönməyən proseslərin termodinamikası inkişaf etməyə başlamışdır. Bir çox real proseslərin termodinamikasının nəzəri müddəaları təcrübə ilə təsdiq edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, termodinamik dönən proses ilə kimyəvi reaksiyaların dönmə prosesi anlayışları eyni şey deyildir. Termodinamik nöqtəyi nəzərəcə dönməyən hesab edilən reaksiyaların əksiriyətini kimyagərlər dönən kimi qəbul edirlər. Bütün kimyəvi reaksiyaların

şəraitindən asılı olaraq, düz və əks istiqamətdə gedən bilmələri kimyada dönən reaksiya adı ilə işlənir.

## Mühazirə-11

### Termodinamikanın III qanunu. Plank postulatı

Daxili enerji və entalpiyadan fərqli olaraq entropiyanın mütləq qiymətini təyin etmək mümkündür. Bu imkanı termodinamikanın üçüncü qanunu verir. Bu qanun V.Nernst (1906) tərəfindən kəşf edilmişdir. O təcrübi nəticələri ümumiləşdirərək belə bir postulatirəli sürmüşdür...mütləq sıfır yaxın temperaturlarda bütün proseslər entropiyanın dəyişməməsi ilə gedir.,sistemin temperaturu mütləq sıfıra yaxınlaşdıqca onun entropiyası da sıfıra yaxınlaşır. Bu ifadə Nernstin istilik teoremi və ya termodinamikanın üçüncü qanunu adlanır. Sonralar MşPlank (1912) Nerns postulatını daha sərt şəkildə ifadə etmişdir. Fərdi kristal maddənin entropiyası mütləq sıfır temperaturda sıfıra bərabərdir. Bu ifadəyə isə Plank postulatı və ya termodinamikanın üçüncü qanunu deyilir..

$$T=0K \quad S_0=0$$

Termodinamikanın üçüncü qanunu birinci və ikinci qanunların nəticəsi deyildir. Bu qanun da təcrübi faktların ümumiləşdirilməsinin nəticəsidir.

Plank postulatı ideal kristal qəfəs quruluşlu maddələr üçün doğrudur.Əgər kristal qəfəsdə defektlər olmazsa, kristal qəfəsin düyünlərində qəfəsi təşkil edən hissəciklər ( atomlar, molekullar, və ya ionlar) müəyyən qanunauyğunluqla düzölmüşsə, belə kristallar ideal kristallar adlanır.

Termodinamikanın üçüncü qanununu bəzən belə ifadə edirlər... heç bir sonlu proses vasitəsilə mütləq sıfır temperatura çatmaq mümkün deyildir, ona yalnız yaxınlaşmaq olar. Buna mütləq sıfıra çatmayan mümkünsüzlüyü və ya mütləq sıfıra çatmamazlıq prinsipi deyilir. Bu müddəanı aydınlaşdıraq. Göstərdiyimiz kimi Karni tsiklində aşağıdakı ifadə ödənməlidir.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

Termodinamikanın üçüncü qanunundan bəsit və mütəkkəb olmayan maddələrin mütləq entropiyalarını hesablamaq üçün istifadə edilir.

Plank postulatına görə ideal kristallar üçün  $T=0\text{K}$  olduqda  $S=0$  olduğundan ifadəni aşağıdakı kimi yazıb bilərik...

$$S(T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

Bu tənlikdən görünür ki, ideal bərk maddənin entropiyasının mütləq qiymətini hesablamaq üçün maddənin istilik tutumunun mütləq sıfır temperaturunadək temperatur asılılığını bilmək lazımdır.

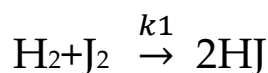
## Mühazirə-12

### Kimyəvi tarazlıq.Kütlələrin təsiri qanunu

İstənilən kimyəvi reaksiya şəraitdən asılı olaraq hər iki istiqamətdə gedə bilər. Reaksiyanın sürəti reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı ilə düz mütənasibdir. Maddənin qatılığı böyük olduqca reaksiyanın sürəti də böyük olar. İlkin halda yalnız başlanğıc maddələrin götürülməsini nəzərə alaraq. Onda düz reaksiyanın sürəti ilkin anda maksimum sürətə malik olacaq. Məhsulların qatılıqları ilkin anda sıfır olduğundan əks reaksiyanın sürəti sıfır olacaq. Düzünə reaksiya sürətli getdiyindən başlanğıc maddələrin qatılığı zaman keçdikcə azalacaq, məhsulların qatılığı artacaq. Nəticədə düzünə reaksiyanın sürəti azalacaq, əks reaksiyanın sürəti artacaq. Elə bir an gələcək ki, düzünə və əksinə reaksiyaların sürəti bir-birinə bərabər olacaqdır. Reaksiyanın bu halına kimyəvi tarazlıq halı deyilir. Kimyəvi tarazlıq aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir: 1. Zaman keçdikcə reaksiyada  $\leftrightarrow$  iştirak edən maddələrin qatılığı dəyişmir, sabit qalır. 2. Tarazlıq halında sistemin Gibbs və Helmhols enerjisi minimal qiymətə malik olur. 3. Kimyəvi tarazlıq dinamik tarazlıqdır. Yəni, tarazlıq halında reaksiyalar dayanmır, düzünə və əksinə reaksiyaların sürətləri bərabərləşir.

Bilirik ki, dönmə reaksiyada düz reaksiyanın sürəti əks reaksiyanın sürətinə bərabər olduqda kimyəvi tarazlıq yaranır. Xarici şərait dəyişmədikdə sistemin tarazlıq halı uzun müddət sabit qalır. Xarici şəraitdə ( $p$ ,  $t$  və  $c$ ) birini dəyişdikdə tarazlıq pozulur və reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı yeni tarazlıq halı yaradana qədər dəyişir. Deməli sistem bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. Buna tarazlığın yerdəyişməsi deyilir.

Kütlələrin təsiri qanununu ilk dəfə Norveç alimləri K. Quldbərg və P. Vaaqa (1867) tərəfindən kinetik yolla çıxarılmışdır. Bu çıxarılış zamanı edilmiş mülahizələrin mahiyyəti ümumi kimya kursunda verilir. Yekun nəticə sabit temperaturda düz və əks reaksiyaların sürət sabitlərinin sabit nisbəti ilə ifadə olunur. Bu nisbət maddələrin ilkin qatılıqlarından asılı olmayan tarazlıq sabitidir. Məsələn



Reaksiyası üçün 
$$\vartheta_{düz} = K_{1C_{H_2}} \xleftarrow{k_2} C_{J_2} \quad \text{və} \quad \vartheta_{\square ks} = K_2 C_{HJ}^2$$

Tarazlıq halında  $\vartheta_{düz} = \vartheta_{\square ks}$  olduğundan yazıb bilirik..

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

Burada  $k_1$  və  $k_2$  uyğun olaraq olaraq düzünə əksinə gedən reaksiyaların sürət sabitləridir. Belə yaxınlaşma yalnız sadə reaksiyalar üçün mümkündür. Ümumi halda kütlələrin təsiri qanunu termodinamik təsəvvürlərə əsasən çıxarılır. Kimyəvi tarazlıq verilən temperaturda sabiti ilə xarakterizə olunur.

İdeal qaz qarışığının tarazlıq parsial təzyiqləri ilə ifadə olunmuş  $K_p$  kəmiyyəti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti və temperaturdan asılı olan sabitdir.

$$K_p = \text{const}$$

$K_p$  kəmiyyəti verilən reaksiyanın kimyəvi tarazlıq sabiti və ya sadəcə olaraq tarazlıq sabiti isə kütlələrin təsiri qanunu adlanır. Kütlələrin təsiri qanunu kimyəvi reaksiyada iştirak edən maddələrin tarazlıq halına uyğun parsial təzyiqləri arasında əlaqəni ifadə edir.

Tarazlıq sabiti  $K_p$  ümumi təzyiq və komponentlərin ilkin qaz qarışığındakı parsial təzyiqlərdən asılı deyildir. Komponentlərdən birinin parsial təzyiqi dəyişdikdə digər maddələrin parsial təzyiqləri elə dəyişir ki,  $K_p$  tarazlıq parsial təzyiqlərinin təcrübi qiymətlərinə əsasən hesablandığından  $K_p$  xüsusi ölçüyə sahibdir, onun ölçüsü  $[K_p] = [\text{təzyiq}]^{\Delta n - \text{dir}}$

$$\Delta n = V_D + V_R + V_A - V_B$$

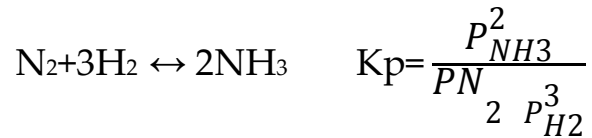
Yəni  $\Delta n$  stexiometrik əmsalların cəbri cəmidir.

Kütlələrin təsiri qanununu başqa termodinamik yolla da çıxartmaq olar. Bu üsul tsikllər metodu adlanır. Tsikllər metodunun üstünlüyü onun əyanilindədir. Lakin metoddan istifadə etmək həmişə əlverişli olmur. Belə ki, mürəkkəb hallarda prosesi sadə proseslərə ayırmaq olmur. Bu metod Vant-Hoff tərəfindən verilmiş və Vant-Hoff qutusu adlanır.

Qeyd etmək lazımdır ki, tarazlıq sabitinin ifadəsi və onun ədədi qiyməti reaksiyanın stexiometrik tənliyinin yazılış formasından asılıdır. Əvvələ,

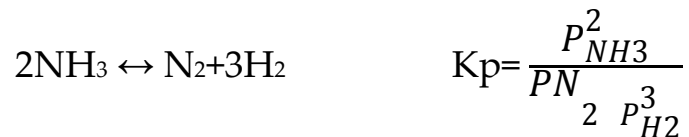
reaksiyalar dönən olduğundan tənliklərin sağ və sol tərəfini dəyişmək olar.

Məsələn



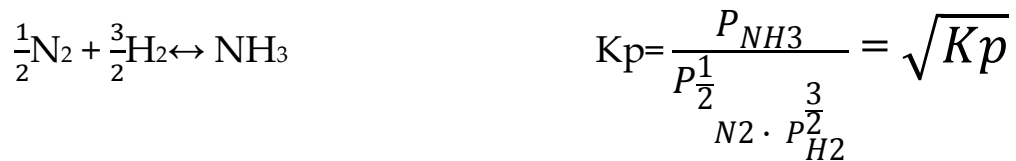
Parçalanması reak

siyası üçün isə



Yaza bilərik.

İkincisi, stexiometrik əmsalları eyni ədəd dəfə dəyişmək olar. Məsələn, bir mol ammoniyakın sintezi reaksiyası üçün yaza bilərik



Yazılış formasından asılı olaraq tarazlıq sabiti ədədi qiymətlər alır. Bunu yadda saxlamaq lazımdır. Hal hazırda qəbul edilmişdir ki, tarazlıq sabitinin ifadəsinin surətində stexiometrik əmsallar nəzərə alınmaqla reaksiya məhsullarının parsial təzyiqləri hasil, məxrəcində isə başlangıç maddələrin parsial təzyiqləri hasiləri yazılsın.

### Mühazirə-13

#### Kimyəvi tarazlığa təsir edən amillər. Le-Şatelye prinsipi

Tarazlıq sabitləri verilən temperaturda sabit kəmiyyətdir. Temperatur dəyişdikdə tarazlıq sabiti dəyişir, ona görə də tarazlıq sabiti temperaturun funksiyasıdır. Temperaturun dəyişməsi tənliyinə uyğun olaraq

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

Uyğun olaraq kimyəvi hərəkət də deyilir. Bu tənlikdən göründüyü kimi tarazlıq sabitinin temperatur asılılığını tapmaq üçün standart izobar potensialın dəyişməsinin temperatur asılılığını tapmaq kifayətdir və əksinə, standart izobar potensialın dəyişməsinin temperatur asılılığını tapmaq mümkün olarsa, onda tarazlıq sabitini istənilən temperaturda hesablamaq olar.

Kimyəvi tarazlığa temperaturun təsiri keyfiyyətcə Le-Şatelye-Braun prinsipi ilə müəyyən olunur.

Kimyəvi tarazlığın temperaturdan miqdarı asılılığını ifadə edən tənliyi çıxaraq. Biz göstərmişdik ki,

$$dG = -SdT$$

Bu ifadəni standart şəraitdə kimyəvi reaksiya üçün yazaraq...

$$\Delta G^0 = \Delta S^0 dT$$

Standart şərait üçün Gibbs-Helmholts tənliyini yazaraq

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

Buradan alırıq

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad \text{ixtisardan sonra bu ifadəni alırıq}$$

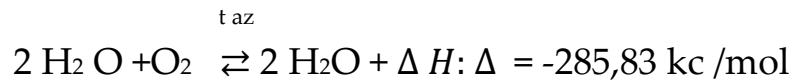
$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti təzyiqdən az asılı olduğundan  $\Delta H^0$ -ın  $\Delta H$ -lə eyni oluması tam özünü doğruldur.

Bilirik ki, dönmə reaksiyada düz reaksiyanın sürəti əks reaksiyanın sürətinə bərabər olduqda kimyəvi tarazlıq yaranır. Xarici şərait dəyişmədikdə sistemin tarazlıq halı uzun müddət sabit qalır. Xarici şəraitdə ( $p$ ,  $t$  və  $c$ ) birini dəyişdikdə tarazlıq pozulur və reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı yeni tarazlıq halı yaradana qədər dəyişir. Deməli sistem bir tarazlıq halından digər tarazlıq halına keçir. Buna tarazlığın yerdəyişməsi deyilir. Tarazlığın xarici şəraitdən asılılığını 1884-cü ildə fransız alimi Le-Şatelye tərəfindən müəyyən edilmişdir və Le-Şatelye prinsipi olaraq aşağıdakı kimi ifadə

edilir. Sistem tarazlıqda olduqda xarici şəraiti müəyyən edən kəmiyyətlərdən birini dəyişdikdə sistemin tarazlığı həmin şəraitin (müəyyən edən kəmiyyətlərdən birini) təsir effektinin azalması istiqamətində öz yerini dəyişir.

Temperaturun təsiri. Suyun əmələ gəlməsi istiliyin xaric olması, parçalanması isə istiliyin udulması ilə gedir.



t art

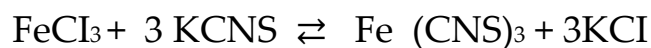
Temperatur artdıqca reaksiya suyun parçalanma istiqamətində gedir. Endotermik proses baş verir. Temperaturun azalması isə əksinə ekzotermik proses yəni suyun alınması reaksiyası baş verir.

Təzyiqin təsiri. Qazlar arasında gedən reaksiyada təzyiqin dəyişməsi reaksiyanın tarazlıq halına böyük təsir göstərir. Bunu  $\text{NH}_3$  sintez misalında izah edək



Təzyiq həcmə (yəni mol.sayı ilə) tərs mütənəsbdir. Reaksiyadan görünür ki, 3 mol  $\text{H}_2$  ilə 1 mol  $\text{N}_2$  reaksiya girib 2  $\text{NH}_3$  alınır odur ki, təzyiqin artması tarazlığı sağa  $\text{NH}_3$  -ün əmələ gəlməsi istiqamətində (yəni mol sayının azalması) yönələcəkdir. Təzyiq azaldıqda isə kimyəvi tarazlığın istiqaməti sola yəni  $\text{NH}_3$  -ün parçalanmasına (yəni mol sayca artması istiqamətinə) yönələcəkdir. Reaksiya nəticəsində molekuların sayı sabit qaldıqda təzyiq dəyişməsi sistemin tarazlığın pozur.

Qatılığın təsiri. Qatılığın artması kimyəvi tarazlıq istiqamətini qatılığı az olan maddələrə tərəf yönəldəcək. Belə ki, ilk maddələrin qatılığının artması tarazlığın istiqamətinin yeni maddələrin alınması istiqamətinə yönəldəcəkdir.



Reaksiyaya girən maddələrin birini qatılığının artması reaksiyada tarazlığı sağa dəyişir. Məhlulun rəngi tündləşir. Əksinə reaksiya məhsullarından birinin qatılığı artıqda tarazlıq sola doğru yerini dəyişir və dəmir 3- rodanidin qatılığı azalır məhlulun rəngi açılır.



