

MÖVZU 4 MAYELƏRİN QURULUŞU

Mayelərin rentgenoqramlarının analizi onlarda çox kiçik kristallara xas olan zəif difraksiya xətlərinin olmasını söyləməyə imkan verdi. Əvvəllər mayelərdən alınmış difraksiya xətlərini maye molekullarının daxili quruluşuna aid edirdilər. Sonralar bir sıra alimlər bu difraksiya xətlərinin molekulun daxili nizamlı quruluşundan başqa həm də molekulların mayədə nizamlı düzülüşünü əks etdirdiyini təsdiq etdilər.

Kristallik qəfəsə malik olan bərk cisimlərdən fərqli olaraq mayelərdə düzgün yerləşmə kiçik sahələrdə məhdudlaşır və məhdudiyət onlarla və yaxud yüzlərlə molekulu əhatə edir.

Əgər kristalda hər-hansı bir hissəciyi seçib və o istiqamətdə kristal boyu hərəkət etsək görərik ki, hissəciyin növbələşməsi bütün kristal boyu saxlanılır (uzaq nizamlanma). Mayelərdə isə növbələşmə yalnız qonşu hissəciklər üçün özünü doğruldur və bu növbələşmə tədricən 10^{-20}A^0 tərkibində pozulur (yaxın nizamlanma).

İlk dəfə Stüyard mayelərin psevdokristallik quruluşu haqqında fikir söyləmişdir. Stüyarda görə az miqdarda molekullar qısa müddət ərzində düzgün kristallik qəfəs şəklində qruplaşırlar və sonradan dağılaraq başqa yerdə əmələ gəlirdər. Bu cür quruluşu sibotaksik quruluş adlandırmışdır.

Bu quruluş mayeləri bərk maddələrə yaxınlaşdırır nəinki, qazlara. Xüsusilə də bu yaxınlaşma donma temperaturuna yaxın temperaturalarda baş verir. Bu zaman mayelərin sıxlığı, istilik tutumu, elastiki xassələri və b. bərk maddələrinkinə yaxınlaşır.

Dispers sistemlər. Bir maddədə (mühit) ikinci maddənin (dispers faza) içərisində çox kiçik hissəciklər şəklində yayılması nəticəsində alınan mikroheterogen sistemlər dispers sistemlər adlanır. Paylanan maddə dispers faza, mühit isə dispers mühit adlanır. Dispers mühit qaz, maye və bərk halda olur. Yayılan maddə də müxtəlif aqreqat halda ola bilər və onların kombinasiyasından 9 cür dispers sistem almaq olur:

$Q+Q; Q+M; Q+B; M+Q; M+M; M+B; B+Q; B+M; B+B.$

Yayılan maddə hissəciklərinin ölçüsündən asılı olaraq, dispers sistemlər homogen (həqiqi məhlullar) və heterogen dispers sistemlərə bölünür.

Həqiqi və ya molekulyar məhlullarda yayılan (həll olan) maddə hissəciklərinin ölçüsü molekul və ionun ölçüsü qədər (1 nm-dən və ya 1 mmk-dan kiçik) olur.

Heterogen dispers sistemlər - **yüksək disperslərə** (kolloid məhlul) **orta və gəbud disperslərə** (asıqlanlar) bölünür.

Kolloid məhlullarda hissəciklərin ölçüsü 10^{-9} – 10^{-7} M orta disperslər 10^{-7} – 10^{-5} M. Asıqlanlarda isə hissəciklər 10^{-5} M böyük olur. Asıqlanlar özü də suspenziya (bulanıq su, əhəngli su) və emulsiyaya bölünür (süd).

Bu və ya digər dispers sistemin (məhlulun) əmələgəlməsi hər hansı aqreqat halın meydana gəlməsini, (yəni atomlar arası və yaxud molekullar arası, ionlar arası və s. qüvvələrin intensivlikləri) təmin edən qüvvələrin xarakterləri ilə təyin olunur.

Məhlullar. Kütlə və ya həcm nisbətləri dəyişdikdə eyni cinsliliyini saxlayan iki və daha çox müstəqil komponentdən ibarət olan homogen sistemlərə məhlul deyilir.

Məhlulun komponentlərindən biri həlledici (mühit), qalanları həll olan maddə (yayılan hissəciklər) hesab olunur. Həlledici və həllolan maddə eyni aqreqat halında olduqda məhlulda miqdarı çox olan və aqreqat halı dəyişməyən (təmiz haldakı kimi qalan) komponent həlledici adlanır.

Etil və metil spirti su ilə qeyri-məhdud miqdarda həll olurlar (qarışırlar). Spirtin və ya suyun həlledici olması onlardan hansının miqdarının qarışıqda çox olması ilə təyin edilir.

Məhlul qarışıqdır, yoxsa birləşmə? Yəni həllolma fiziki, yoxsa kimyəvi prosesdir, hadisədir?

Uzun müddət məhlulların təbiətinə iki baxış mövcud olmuşdur – fiziki və kimyəvi nöqtəyi-nəzər. Mendeleyev solvatlaşma nəzəriyyəsini (hidratlaşma), sonralar Kablukov isə ionların hidratlaşması nəzəriyyəsini irəli sürür.

Məhlullar haqqında nəzəriyyələr

Fiziki nəzəriyyə Arrenius, Osvalt və Vant-Hoff tərəfindən verilmişdir (1887). Bu nəzəriyyədə həlledic neytral mühit kimi qəbul edilir. Həllolan maddə molekullarına isə qazların xaoitk hərəkəti kimi baxılır. Yəni həllolan maddə ilə həlledic arasında qarşılıqlı təsir inkar edilir. Məhlula mexaniki qarışıq kimi baxılır.

Kimyəvi nəzəriyyə Mendeleyev tərəfindən verilmişdir. (hidrat) nəzəriyyəsi. Bu nəzəriyyəyə görə həlledic ilə həllolan maddə arasında qarşılıqlı təsir baş verdiyi və məhlulda yaşaya bilən davamsız birləşmələr alınır. Bu cr qarşılıqlı təsir prosesi solvatlaşma adlanır. Birləşmələrə isə **solvatlar** deyilir. İon quruluşlu və polyar maddələr üçün bu nəzəriyyə özünü tam doğruldu.

İdeal məhlullar üçün isə fiziki nəzəriyyə tətbiq edilir.

Qazlar və mayələrin suda həll olması bir qayda olaraq istilik ayrılması ilə gedir. Bərk maddələrin suda həll olması iki ardıcıl proseslərin emindən ibarətdir. 1 kristal şəbəkəsinin dağılması endotermik proses, molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir ekzotermik prosesdir.

Bu prosesi Mendeleyevin məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsi izah edir. Bu nəzəriyyənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, məhlulda həll olan maddə və həlledic molekulları arasında qarşılıqlı kimyəvi təsir olur və bunun nəticəsində yalnız məhlulda mövcud ola bilən davamsız birləşmə alınır. Bu proses solvatlaşma, həlledic su olarsa **hidratlaşma** adlanır.

1. Həllolma zamanı istilik hadisələri. Həllolma prosesinin istilik effekti maddənin 1 moluna şamil edilir və **həllolmanın molyar istiliyi** adlanır.

Həllolma istiliyi Q iki toplananın cəmiyyəti: $Q=Q_1+Q_2$; $Q_1 > Q_2$ və yaxud $Q_1 < Q_2$

Beləliklə, həllolma prosesini belə ifadə etmək olar:

Həllolan maddə+həlledic \Leftrightarrow məhlul $\pm Q$

Həllolma – dönər prosesdir: şəraitdən asılı olaraq, ya həllolma, ya da həll olan maddənin məhluldan ayrılması baş verir.

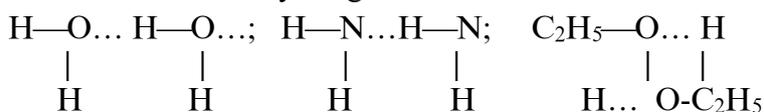
Həllolma prosesi dönər olduğu üçün, bu prosesə Le-Şatlye prinsipini tətbiq etmək olar. Əgər həll olma istiliyin udulması ilə baş verirsə, onda temperaturun artması həllolmanın artmasına səbəb olur. Əksinə, həllolma zamanı istilik ayrılırsa, onda temperaturun artması həllolmanın azalmasına səbəb olur. Bəzi maddələrin həllolmasının temperaturun asılılığı şəkil 60-da göstərilmişdir. Natrium-sulfatın həllolma əyrisindəki sınma göstərir ki, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ həllolması endotermik proses, Na_2SO_4 -in həllolması isə ekzotermik prosesdir.

2.Həllolma. Həllolan maddənin və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Bu xassə (xüsusiyyət) aşağıdakı qüvvələrin xarakterilə əlaqədardır: həlledic molekulları – həlledic molekulları; həllolan maddə – həllolan maddə; həlledic-həllolan maddə.

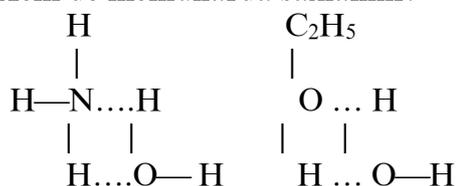
Oxşar maddələr oxşarda daha yaxşı həllolur (oxşarlıq prinsipi). Qeyri-polyar maddələr qeyri-polyarlarda yaxşı həllolduğu halda, yüksək polyar həllediclərdə həll olurlar. Məsələn, CO_2 -az polyar maddədir ($\gamma=0,4 \cdot 10^{-30}$ klm)-bezolda yaxşı həll olur, çünki onun molekulu qeyri-polyardır ($\gamma=0$), lakin suda məhdud miqdarda həll olur ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}}=6 \cdot 10^{-30}$ kl.m). Brom və yod-qeyri-polyar maddədir, benzol və CS_2 -də çox həll olurlar ($\gamma=0$), suda isə pis həll olurlar.

– Su – polyar maddələrin yaxşı həlledicidir. Məsələn, NH_3 , etil spirti özləri polyar molekullar olduğu üçün suda yaxşı həll olurlar. Həllolma tək həlledic və həllolan maddə

molekullarının polyar olması ilə deyil, həm də ilkin maddələrdə olan kimyəvi əlaqənin xarakterinin saxlanması ilə izah olunur. Məsələn, ammoniyakın və spirtin suda həll olması sxemində bu daha aydın görünür:



Həm də məhlullarda saxlanılır:



Maddələrin təbiətindən asılı olaraq həllolmanın aşağıdakı halları mümkündür: **sonsuz həllolma** (qeyri-məhdud) – (su-spirt; ərinti K-Rb; ərinti KCl-KBr); **məhdud həllolma** – (su-efir; Pb-Zn ərintisi və LiCl-KCl ərintisi). Təbiətdə heç həllolmayan maddə yoxdur. Ag, Au ərinti belə suda çox az olsa həll olur. Praktiki həllolması olmayan sistemlər - su-kerosin; maye Fe-Ag və maye LiF-CsF. Axırındakı iki halda maye halda təbəqələşmə baş verir.

3. Həllolmanın aqreqat halından asılılığı. a) Bərk maddələr suda həll olduqda sistemin (məhlulun) həcmi çox az dəyişir. Ona görə də bərk maddələrin həll olması praktiki təzyiqdən asılı deyil.

b) Mayelərin bir-birində həllolması. Mayelər də bir-birində həll olur. Bəzi mayelər bir-birində qeyri məhdud həll olur (məsələn, spirt-su); bəziləri isə müəyyən həddə qədər məhdudu həll olur.

Əgər dietil efiri ilə suyu çalxalasaq, onda 2 təbəqə: üst və alt təbəqələr əmələ gələcək. Üst təbəqə efirdə suyun doymuş məhlulu, alt təbəqə isə efirin suda doymuş məhluludur. Belə halların əksəriyyətində temperaturun artması ilə qarşılıqlı həllolma da artır və mayelərin istənilən nisbətdə həll olması temperaturuna qədər davam edir. Məhdud həllolan mayelərin bir-birində qeyri məhdud həllolmalarına

uyğun gələn temperatur həllolmanın **kritik temperaturu** adlanır. Məsələn, 66,4°C-dən aşağı temperaturda fenol suda və su da fenolda məhdud miqdarda həll olurlar. 66,4° C isə su-fenol sistemi üçün həllolmanın kritik temperaturudur; bu temperaturdan başlayaraq hər iki maye bir-birində istənilən nisbətdə həll olurlar. Mayelərin də bir-birində qarşılıqlı həll olması zamanı həcm çox cüzi dəyişir. Ona görə də mayelərin də qarşılıqlı həll olması təzyiqdən asılı deyil, yalnız çox yüksək təzyiqlərdə (1000 atm) hiss olunacaq həcm dəyişikliyi baş verir.

Əgər bir-birində həll olmayan 2 mayedən ibarət sistemə onların hər birində həll olan üçüncü maddə daxil edilsə, onda bu maddə onların hər birində həllolma dərəcəsinə görə bu iki maye arasında paylanacaq. Burdan da **paylanma qanunu** meydana çıxır: **bir-birinə qarışmayan iki həlledicidə həllolan maddə onlar arasında ehtəs paylanır ki, sabit temperaturda bu maddənin həlledicilərdəki qatılıqlarının nisbəti, həllolan maddənin ümumi miqdarından asılı**

olmayaraq, sabit qalır: $\frac{C_1}{C_2} = k$

C_1 və C_2 -1-ci və 2-ci həlledicidə həllolan maddənin qatılıqları; k-paylanma əmsalıdır.

Məsələn, yodun su ilə xloroform arasında paylanma əmsalı 130-dur. Əgər tərkibində yod olan suyu onunla qarışmayan xloroform əlavə edib çalxalasaq və bir az gözləsək, onda tarazlıq yaranandan sonra yodun xloroformdakı qatılığı 130 dəfə sudakından çox olacaq. Beləliklə, xloroformun köməyi ilə suda həll olmuş halda olan yodu ayırmaq (ekstraksiya etsək) olur.

Məhlulda həll olmuş maddənin 1-ci həlledicidə həll olmayan 2-ci həlledicinin köməyi ilə paylanma qanunu əsasında ayrılması üsulu **ekstraksiya** adlanır. Bu üsul laboratoriya və kimya sənayesi praktikasında geniş tətbiq edilir.

c) qazların suda həll olması ekzotermik prosesdir. Ona görə də temperaturun artması ilə qazların suda həll olması azalır. Lakin üzvi həlledicidə qazların həll olması çox vaxt istiliyin udulması ilə gedir; belə hallarda temperaturun artması ilə qazın həllolması artır.

Qazın mayedə həllolması zamanı aşağıdakı tarazlıq yaranır: qaz+maye \leftrightarrow qazın mayedə doymuş məhlulu. Bu zaman sistemin həcmi nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Deməli, təzyiğin artması tarazlığı sağa yönəltməlidir, yəni həllolmanın artması tərəfə.

Sabit temperaturda müəyyən həcm mayedə həllolan qazın kütləsi qazın parsial təzyiqi ilə mütənasibdir. Bu qanun **Henri** qanunu adlanır (1803).

$$C = k \cdot P$$

Burada C-doymuş məhlulda qazın kütlə qatılığı; P-parsial təzyiq; k-mütənasiblik əmsali olub, Henri sabiti və ya Henri əmsali adlanır.

4. Həllolmaya kənar qarışıqların təsiri. Kənar qarışıqlar əsas həllolan maddənin məhlulda həllolmasını azaldır. Məsələn, suda başqa duzlar olduqda qazların onda həllolması azalır. Belə ki, 20°C-də 1 q H₂O da 3 sm³ Cl₂ həllolduğu halda xörək duzunun doymuş məhlulunda 20°C cəmi 0,3 sm³ Cl₂ həll olur. Mayelərin bir-birində həllolmasını da həll olmuş duzlar azaldır. Məsələn, fenol suda duz məhlulundan çox həll olur.

Duzların iştirakı ilə həllolmanın azalmasına duzsuzlaşdırma deyilir. Bunun səbəblərindən biri duzların solvatlaşması nəticəsində həlledicinin sərbəst molekullarının azalmasıdır.

Məhlulların qatılığı və qatılığın ifadə üsulları

Məhlulun və ya həlledicinin müəyyən həcm və kütlə vahidində həll olmuş maddə miqdarına **məhlulun qatılığı** deyilir.

Qatılığına görə məhlullar qatı, doymamış, doymuş və ifrat doymuş olurlar.

Məhlulların qatılığı aşağıdakı üsullarla ifadə olunur:

1. Faizli məhlul (%-lə qatılıq).

$$C\% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \text{ -qarışdırma qaydası.}$$

m_1 -həllolan maddənin kütləsi; m_2 -məhlulun ümumi kütləsi.

Məhlulun kütləsinin m_2 -ni $d \cdot V$ ilə əvəz etsək, (burada d -sıxlıq V -

həcmidir) onda: $C\% = \frac{m_1}{dV} \cdot 100$. Faizli məhlul 100 q

məhlulda olan maddə miqdarı ilə xarakterizə olunur. 2. Normal məhlullar (normallıq):

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V}; \text{ əgər məhlulun həcmi ml-lə}$$

$$\text{verilsə, onda } C_H = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot V} \text{ olur. (1)}$$

Məhlulun 1 litrində həll olmuş ekvivalentlərin sayı ilə ifadə olunan məhlullara normal məhlul deyilir. Qatılığı normallıqla ifadə olunmuş məhlullardan istifadə etməklə, əvvəlcədən hesablamaq olar ki, onları hansı həcmdə qarışdırdıqda həll olan maddələr tam reaksiyaya girər.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \text{ və ya } \frac{V_1}{V_2} : \frac{N_2}{N_1} \text{ (} V_1 : V_2 = N_2 : N_1 \text{)}$$

Deməli, reaksiyaya girən maddələrin məhlullarının həcmələri onların normallıqları ilə tərs mütənasibdir.

3. Molyar məhlullar (molyarlıq). Məhlulun, 1 litrində həll olmuş maddənin mollarının sayı ilə xarakterizə olunur $C_M = \frac{n}{V}$; $n = \frac{m}{M}$ olduğundan $C_M = \frac{m}{M \cdot V}$ (1)

n -həllolan maddə mollarının sayı, V -məhlulun həcmi. Verilmiş maddə molları sayını məhlulda olan bütün maddələrin mollarının ümumi sayına bölməklə, həmin maddənin mol payını N hesablamaq olar.

4. Molyal məhlullar (molyallıq): Molyallıq 1000 q həlledicidə həll olan maddənin miqdarı ilə ifadə edilir.

$$C_{mol} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

m -həllolan maddənin kütləsi; m_1 -həlledicinin kütləsi;

M -isə həllolan maddənin mol kütləsi.

5. Titr: $T = \frac{m(q)}{V(ml)}$

1ml həlledicidə həllolan maddənin qramlarla ifadəsidir.