**Mühazirə mövzusu 3.**

**Plan**

**Kimyəvi tarazlığın termodinamikası**

**Fazalar tarazlığı**

**Hibbsin fazalar qaydası**

**Birkomponentli sistemin (suyun) hal diaqramı**

**Klapeyron – Klauzius tənliyi**

MƏHLULAR

 Gündəlik həyatımızda qarışıqlara tez – tez rast gəlinir. Bu qarışıqların böyük bir hissəsi homogen təbiətlidir. Müxtəlif homogen sistemlər məhlullar adlandırılır. Təbiətdə qaz, maye və bərk məhlullar mövcuddur və bu məhlul növləri həlledicidən və həll olan maddədən ibarətdir. Həlledicini məhlulun öz aqreqat halını dəyişməyən komponenti təşkil edir. Məsələn, şəkər məhsulunda su, nəm çəkmiş şəkərdə isə həlledici səkərdi. Bioloji sistemlərdə məhlulların daha geniş yayılanı və daha böyük əhəmiyyət kəsb edəni maye məhlullardır. Planetimizdə ilk canlılar suda (okeanlarda) əmələ gəlmişlər. Beləliklə, su məhlul bütün canlı varlıqların başlanğıc törədicisidir. Quruda yaşayan canlılar, o cümlədən də insan ücün sulu məhlul daxili mühit kimi qalmışdır. Həqiqətən, bioloji mayelərdən olan qan özünün kimyəvi komponentlərinə və onların arasındaki miqdari nisbətə görə dəniz suyunu xatırladır. Bəzi hallarda isə dəniz suyu, hətta, kimyəvi təbiətinə və bununla əlaqədər olan xassələrinə görə qana daha çox uyğunlaşır. Bu uyğunlaşma xüsusilə Qara dəniz suyunda müşahidə edilir. Bu əlamət yerdəki canlıların əvvəl suda yaranması və sonra tədricən quruya keçməsi fikrini əsaslandıran maddi sübutlardan biridir.

 Orta yaşlı insanın orqanizminin 65 – 75 % - ni, iki aylıq insan embrionunun 97 % - ni, yeni doğulmuş körpənin 74 % - ni, qanın 90 % - ni, böyrəklərin 82 % - ni, beynin 70 – 84 % - ni, ürəyin və əzələnin 79 % - ni, dərinin 72 % -ni, qaraciyərin 70 % - ni, sümüyün isə 30 – 40 % - ni su təşkil edir.

Məhlullarda adətən həlledici ilə həll olan maddəni bir birindən fərqləndirirlər, hərçənd ki, termodinamika baxımından onların hər ikisi sistemin komponentləridir. Komponent fərdi maddə olub sistemdən çıxarıla bilər və uzun müddət təcrid olunmuş şəkildə mövcud ola bilər. Məsələn, natrium-xloridin sulu məhlulunda komponent NaCl və sudur. Lakin natrium xloridin suda dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn Na və Cl ionları komponent sayıla bilməzlər. Çünki onlar təcrid olunmuş şəkildə mövcud deyillər.

Məhlullar heterogen sistem də ola bilərlər (əgər komponentlər müxtəlif fazalarda yerləşirsə). Belə məhlullara misal olaraq kolloid məhlulları göstərmək olar. Yüksək molekulyar birləşmələrin məhlulları həqiqi və kolloid məhlullar arasında aralıq yer tutur, çünki onlar bəzi xassələrinə görə həqiqi, digər xassələrinə görə isə kolloid məhlullara daha yaxımdirlar.

Məhlulun mühüm xarakteristikası onun tərkibi və qatılığıdır. Məhlulların qatılığını ifadə etmək üçün

1. molyal qatılıq (vahid həcmdə həll olan maddə mollarının miqdarı)
2. molyar qatılıq ( 1 kq həlledicidə həll olan molların moqdarı)
3. molyar pay (verilən komponentin mollarının məhluldakı bütün molların cəminə nisbəti)
4. kütlə payı (həll olan maddə kütləsinin məhlulun kütləsinə nisbəti)
5. titr (1sm3 məhlulda olan maddənin qramlarlarla miqdarı)

terminlərdən istifadə edirlər.

Məhlulların məlum olan bütün növlərini *dispers sistemlərə* aid edirlər. Bir maddənin kiçik hissəciklər şəklində başqa maddə mühitində paylanmasından alınan sistemə **dispers sistem**deyilir. Paylanan maddə *dispers faza*, mühit isə *dispers mühit* adlanır

İki və daha çox komponentdən ibarət olan termodinamik, davamlı, bircins, tərkibi müəyyən hədd daxilində ixtiyari dəyişən sistemlərə **məhlullar** deyilir.

Aqreqat halına görə məhlullar

* **maye,**
* **bərk,**
* **qaz**

halıda olurlar.

Məsələn: duzların suda məhlulu, mis ilə nikelin ərintisi,qaz qarışığı məhluldur.

*Həqiqi məhlullar* həll olma qabiliyyətinə görə 3 yerə bölünürlər.

* **Doymuş**
* **Doymamış**
* **İfrat doymuş**

Verilmiş temperaturda həll olan maddənin əlavə miqdarının həll ola bildiyi məhlula **doymamış məhlul** deyilir.

Verilmiş temperaturda həll olan maddənin artıq miqdarının həll ola bilmədiyi məhlula **doymuş məhlul** deyilir.

**İfrat doymuş məhlul**larda həll olan maddə doymuş məhluldan çoxdur. Öz mayesilə dinamik tarazlıqda olan məhlullara ifrat doymuş məhlullar deyilir. Bu halda temperaturu artırırlar, soyutduqda isə artıq həll olan maddə çökür. Bu da kristallaşma adlanır.

Təbiətdə və texnikada maye məhlulların rolu böyükdür. Təbii sular, qan, limfa və fizioloji mayelər məhluldur; qidanın mənimsənilməsi onun məhlula keçməsi nəticəsində mümkün olur; kimyəvi çevrilmələrin çoxu mühiti maye olan müxtəlif məhlullarla bağlıdır.

 Məhlulların fiziki nəzəriyyəsinə görə (S.Arrenius, V.Ostvald, U.Vant-Hoff) həllolmaya həll olan maddə hissəciklərinin həlledicinin bütün həcmində bərabər paylanması kimi baxılır. Belə qəbul edilir ki, həlledici təsirsiz mühitdir.

 Məlulların kimyəvi nəzəriyyəsinin tərəfdarlarının fikrinə görə (D.Mendeleyev, İ.Kablukov, N.Kurnakov) həlledici ilə həll olan maddə arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir mövcud olur və hidrat tipli davamsız birləşmələr əmələ gəlir.

 Həllolmanın müasir nəzəriyyəsi həm fiziki, həm də kimyəvi nöqteyi-nəzərləri birləşdirir və eyni zamanda həllolma prosesinə polyarlığı bir-birindən fərqlənən hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir kimi baxılır.

**FAZALAR TARAZLIĞININ TERMODİNAMİKASI**

Məlumdur ki, aralarında istilik və kütlə mübadiləsi olan cisimlər toplusu – ***sistem*** adlanır. ***Sistem*** – kainatın hər hansı yolla ayrılan və tədqiqat obyekti olan hissəsinə deyilir.

***Termodinamika*** – bu sistemlərin kimyəvi xassələrinin xarakteristikasını aydınlaşdırmaqla-burada müxtəlif enerji növlərini, onlardan birinin-digərinə çevrilməsini, bu proseslərin istiqamətini, öz-özünə getmə ehtimalını və onun hüdudlarını aydinlaşdırır.

Sistemin fiziki və termodinamiki xassələrilə eyni olan bircinsli hissəsi ***faza*** adlanır.

Sistemdən ayrılıb, ondan xaricdə istənilən müddət mövcud ola bilən maddə - ***sistemin tərkib hissəsi*** adlanır. Məsələn; NaCl + H2O - iki tərkibli hissədən ibarətdir. Baxmayaraq ki, Na+ və Cl‾ ionları sistemdə sərbəst hissəciklər şəklində mövcuddur, onlar sistemin tərkib hissəsini təşkil edir.

Sistem təcrid olunarkən, onun tərkib hissəsi kimi müstəqil qalan maddəyə ***komponent*** deyilir. Məsələn, *buz+su+buxar.* Bu 1 komponentli, 3 fazalı sistemdir.

Əksinə, O2+N2+CO2 qazlarının qarışıqları isə 3 komponentli 1 fazalı sistemdir.

Heterogen tarazlıqda ***adi komponent*** anlayışından fərqli olaraq, ***asılı olmayan komponentlər*** də vardır. Bütün fazaları yaratmaq üçün kifayət edəcək komponentlərin minimum sayına ***asılı olmayan komponentlər*** deyilir.

Fazaların tarazlıq halında ***komponent*** və ***asılı olmayan komponent*** anlayışları eyniləşir. Əgər sistemdə kimyəvi reaksiyalar getməzsə, onda bu anlayışlar müxtəlifləşir.

Tarazlıqda olan sistemin halını müəyyən etməyə imkan verən, müstəqil dəyişən parametrlər sayına, ***sistemin sərbəstlik dərəcəsi*** deyilir.

Bunları bildikdən sonra ***faza çevrilmələrini*** nəzərdən keçirək: maddələrin aqreqat hallarının dəyişməsi – faza çevrilməsilə baş verir. Məsələn, ***buz+su+buxar*** –sistemi. Bu sistem – maye halda – su, bərk halda – buz, və qaz halda – su buxarından ibarət olan 3 fazalı sistemdir. Belə sistemlərdə fazalar sərhəddində maddələr mübadiləsi nəticəsində molekullar bir fazadan digərinə keçir. Şərait dəyişdikdə isə, fazaların bəzi fiziki xassələri, o cümlədən, molekulların mübadiləsi kəskin dəyişir. Məsələn, - suyu qaynatdıqda – buxara, əks prosesdə isə bu buxarlar aşağı temperaturda kondensləşıb (mayeləşərək) suya çevrilir.

Başqa misal:

Duz kristallarını həll etdikdə - doymuş məhlula, soyutduqda isə kristallaşıb bərk fazaya çevrilir.





Demək, molekullar bir fazadan digər fazaya keçməklə ***tarazlıq*** halını yaradır.

I halda buxarlanma sürəti kondensləşmə sürətinə bərabər olduqda,

ʋ buxarlanma = ʋ kondensləşmə

sistem faza tarazlığı halına keçir.

II halda həllolma sürətı kristallaşma sürətinə bərabər olduqda

ʋ həllolma = ʋ kristallaşma

sistem faza tarazlığı halına keçir və bu tarazlıq dinamik xarakter daşıyır.

Deməli, kimyəvi tərkibi dəyişmədən fazalar arasında molekulların mübadilə sürətinin hər iki istıqamətdə (düzünə və əksinə) bərabərləşməsilə yaranan heterogen tarazlığa - ***fazalar tarazlığı*** deyilir.

**HİBBSİN FAZALAR QAYDASI.**

Heteroğen tarazlın ümumi qanunu Hibbs tərəfinfən 1884-cü ildə verilmiş və bu ***Hibbsin fazalar qaydası*** adını almışdır. Fazalar qaydasına əsasən sərbəstlik dərəcəsi ilə fazalar sayının cəmi - asılı olmayan komponentlərlə sistemin tarazlığına təsir edən xarici amillərin sayına bərabərdir.

**C + Ф = К + П**

Sistemin tarazlıq halına əsasən temperatur və təzyiq təsir etdiyindən onda xüsusi hal üçün parametrlərin sayı **П = 2** olduğundan fazalar qaydası **C + Ф = К + 2** olur.

С – sərbəstlik dərəcəsi

Ф – sistemin tarazlıq halında fazaların sayı

К – asılı olmayan komponenylərin sayı

Пvə ya 2 isə tarazlığa təsir edən parametr və ya amillərin sayıdır.

Fazalar qaydasına əsasən sistemlər ***komponentlərin sərbəstlik dərəcəsinə*** və ***fazaların sayına*** görə müxtəlif cür olur:

Məsələn,

1. Sistemlər ***komponentlərin sərbəstlik dərəcəsinə*** 4 cür olur.
* C = 0 olduqda, invariant, yəni, variantsız
* C = 1 olduqda, monovariant,
* C = 2 olduqda, bivariant,
* C > 2 olduqda isə polivariant sistem adlanır.
1. Sistemlər ***komponentlərin sayina görə*** sistemlər 3 cür olur.
* K = 1 – birkomponentli,
* K = 2 – ikikomponentli
* K = 3 və ya K = n – 3 və daha çox komponentli sistem.
1. Sistemlər fazaların sayına görə 3 cür olur.
* Ф = 1 bir fazalı
* Ф = 2 iki fazalı
* Ф = 3 və ya Ф = n – 3 və daha çox fazalı sistem.

Bunlara misallar göstərək:

1. Su+buxar sistemi – iki fazalı (Ф=2), bir komponentli (K=1) olduğündan, bunun sərbəstlik dərəcəsi C=1 olub, monovariant sistem əmələ gətirir.
2. Buz+su+buxar sistemi – üç fazalı (Ф=3),bir komponentli (k=1) sistem olduğundan, bunun bunun sərbəstlik dərəcəsi C=0 olub, variantsız sistem adlanır.(P=0,006; T=0,010C )

Bu halda sistemin tarazlığını saxlamaq üçün amillərdən heç biri dəyişdirilə bilməz. Əgər 1 amil dəyişdirilərsə, onda tarazlıqda olan fazalardan biri yox olur.

Əgər monovariant, bivariant və ya polivariant sistemlərin halını müəyyən edən amillərdən biri müəyyən hüdudda ixtiyari dəyişərsə, onda nə fazaların sayı, nə də sistemin halı dəyişməz.

Əgər Ф = 1 və K = 1 olarsa, onda C = 2 olar. Bu o deməkdir ki, hər iki amil (T və P) müəyyən intervalda ixtiyari dəyişsə belə, nə fazaların sayı dəyişməz, nə də sistemin tarazlıq halı pozulmaz. Bu bivariant sistemdir.Fazalar tarazlığının öyrənilməsində qrafiki üsullardan geniş istifadə olunur. Bu məqsədlə təcrübədən alınan nəticəyə əsasən hal diaqramı qurulur.

**BIRKOMPONENTLİ SISTEMİN – SUYUN HAL DIAQRAMI**

Təzyiq-temperatur asılılığında verilmiş diaqrama əsasən-fazalar və onlar arasındakı tarazlığın hansı şəraitdə pozulub və ya dəyişməz qaldığını müəyyən etmək olar.

Diaqram *3 faza* (buz+su+buxar) sahəsində məhdudlaşan OA,OB və OC əyrilərindən ibarətdir.

 Burada *OA* əyrisi *buzla+buxar*, *OB* *buzla + su* və *OC* isə *su ilə buxar* fazaları arasındakı tarazlığı xarakterizə edir. Bu əyrilərin hər biri ayrı-ayrılıqda 2 fazalı sistemi təşkil edir. Yəni burada *Ф=2* və *K=1* olduğundan, bunun sərbəstlik dərəcəsi *C=1* olub, *monovariant* sistemi əmələ gətirir.

Diaqramda ***OC*** əyrisi üzrə su ilə buxar arasında – tarazlıq yaranan zaman buxarlanma sürəti kondensləşmə sürətinə bərabər olur



və qaz fazasındakı buxar doymuş buxar adlanır. ***OC*** əyrisi böhran temperaturuna uyğun gələn nöqtədə (tb0 = 3740C – böhran temperaturu) tamamlanır. Böhran temperaturundan yuxarı temperaturda maye faza tamamilə qaz fazaya keçir. Bu halda su buxarı özünü qaz halı kimi aparır və bu heç bir təzyiqdə mayeləşmir.

 ***OB*** əyrisi - buzun ərimə temperaturunun təzyiqdən asılılığını göstərir. Bu *buzun ərimə əyrisi* və ya *suyun kristallaşma əyrisi* adlanır.

***OA*** əyrisi isə - buz üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir. Bu əyri buzun buxara və ya əksinə çevrilməsini xarakterizə edir. Buzun mayeləşmədən buxara keçməsi prosesinə - *sublimasiya* deyildiyindən, burada OA əyrisi sublimasiya əyrisi adlanır.

Əyrilərin hər üçünün kəsişdiyi ***0*** *nöqtəsi* –üç fazalı sistem, yəni *buz+su+buxar* arasındakı asılılığa uyğun gəlib, *üçlü nöqtə* adlanır. Üçlü nöqtədə *sərbəstlik dərəcəsi* C=0 olur.

Sərbəstlik dərəcəsi olmayan sistemlərdə tarazlığın yaranması üçün dəqiq şərait olmalıdır, çünki, belə sistemlərdə P və T azacıq dəyişərsə, dərhal tarazlıq pozular. Demək belə sistemlərin üçlü nöqtəsində yalnız P və T sabit qiymətlərində tarazlıq yarana bilər. Bu zaman üçlü nöqtədə P = 4,5mm.civə sütunu və t0 = 0,010C olur, onda Ф = 3 və K = 1 olduğundan, sərbəstlik dərəcəsi C = 0 olub, invariant, yəni, variantsız sistem əmələ gətirir.

**FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİNİN İSTİLİK EFFEKTİ.**

**KLAPEYRON – KLAZİUS TƏNLİYİ.**

İstilik effekti kimyəvi reaksiyalarda olduğu kimi faza çevrilmələrində də baş verir.

Maddənin bir aqreqat haldan başqasına çevrilməsi, və ya bir kristallik modifikasiyadan digərinə çevrilməsi faza çevrilməsidir. Modifikasiya dedikdə ***polimorfizm*** və ya ***allotropiya*** nəzərdə tutulur. Bir neçə faza çevrilməsinin istilik effektini nəzərdən keçirək.

1. Suyun maye fazadan buxar fazaya keçməsi endotermik proses olub, istiliyin udulması ilə müşayət olunur. Bu istilik effektinə buxarlanma istiliyi də deyilir.

H2O(m)→ H2O(q)

∆H = +44,02kc/mol

əks prosesdə, yəni su buxarı mayeləşdikdə

H2O(q)→ H2O(m)

∆H = - 44,02kc/mol

kondensləşmə prosesi baş verir ki, bu da ekzotermik prosesdir.

 Deməli, kondensləşmə və buxarlanma proseslərinin istilik effektləri ədədi qiymətcə eyni olub, işarəcə əksdirlər.

1. Yod kristalları buxar hala keçdikdə (yəni sublimasiya etdikdə), istilik udulur. Bu endotermik prosesin istilik effekti və ya sublimasiya istiliti də adlanır.

J2 (k)→ H2O(q)

∆H = +62,24kc/mol

1. Maddənin amopf haldan kristal hala keçməsi – ekzotermik prosesdir. Məsələn, bor 3-oksidin amopf haldan – kristal hala keçməsi zamanı onun entalpiya dəyişkənliyi aşağıdakı kimi olur:

B2O3(A)→ B2O3(k)

∆H = - 25,08kc/mol

Ümumiyyətlə fazalar tarazlığının termodinamikası ***Klapeyron-Klazius tənliyi*** ilə hesablanır. Faza keçidləri üçün Klapeyron-Klazius tənliyinin riyazi ifadəsi belədir.

ln $\frac{P\_{0}}{P}$ = ∆Hbux.$\frac{(T-T\_{0})}{RT T\_{0}} $

Burada:

ln – natural loqarifma,

P0 – təmiz həlledicinin buxar təzyiqi,

P – məhlulun buxar təzyiqi,

T0 – təmiz həlledicinin qaynama temperaturu

∆Hbux – həlledicinin molyal buxarlanma istiliyidir.

***Klapeyron-Klazius tənliyi***ni saf maddələrin bütün faza keçidlərinə, yəni müxtəlif aqreqat hallara çevrilməsinə tətbiq etmək olar. ***Klapeyron-Klazius tənliyi*** bəzi çevrilmələrdən sonra ∆T = T – T0 olduğundan, bunu müxtəlif şəkildə ifadə etmək olar ki, bu da donma və ya qaynama temperaturlarında, yəni, krioskopiya və ebulioskopiyada öyrənəcəyik.

∆Tqay. = $\frac{RT\_{0}^{2 }M\_{1}}{1000∙∆H\_{qay}}∙ \frac{1000∙g\_{2}}{g\_{1}M\_{2}}$ və ya

∆Tqay. = $\frac{RT\_{0}^{2 }M\_{1}}{1000∙∆H\_{qay}}∙ \frac{1000∙m\_{2}}{m\_{1}M\_{2}}$

∆Tdon. = $\frac{RT\_{0}^{2 }M\_{1}}{1000∙∆H\_{don}}∙ \frac{1000∙g\_{2}}{g\_{1}M\_{2}}$

Burada: M1 – həlledicinin,

M2 – həll olan maddənin molekul kütləsi,

g1 və ya m1 – həlledicinin,

g2 və ya m2 – həll olan maddənin kütləsidir.

1000 - 1000 qr. həlledici deməkdir.

 Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra çevrilmələrdən sonra həlledicinin buxar təzyiqinin azalması hesabına - ∆Hqayn. yüksəlir, və əksinə ∆Hdonma azalır.

 Deməli, sistemin tarazlığı – sistemin elə bir termodinamik halıdır ki, o dəyişmir. Lakin onun tarazlıq halı xarici amillərdən (∆Hdonma, ∆Hqayn.) asılı olaraq dəyişə bilər. Tarazkıq halı müvəqqəti haldır. Mütləq tarazlıq yoxdur və ola da bilməz. Lakin tarazlıq davamlı və davamsız ola bilər.

∆Tdon. = $\frac{RT\_{0}^{2 }M\_{1}}{1000∙∆H\_{don}}∙ \frac{1000∙g\_{2}}{g\_{1}M\_{2}}$ = Km2