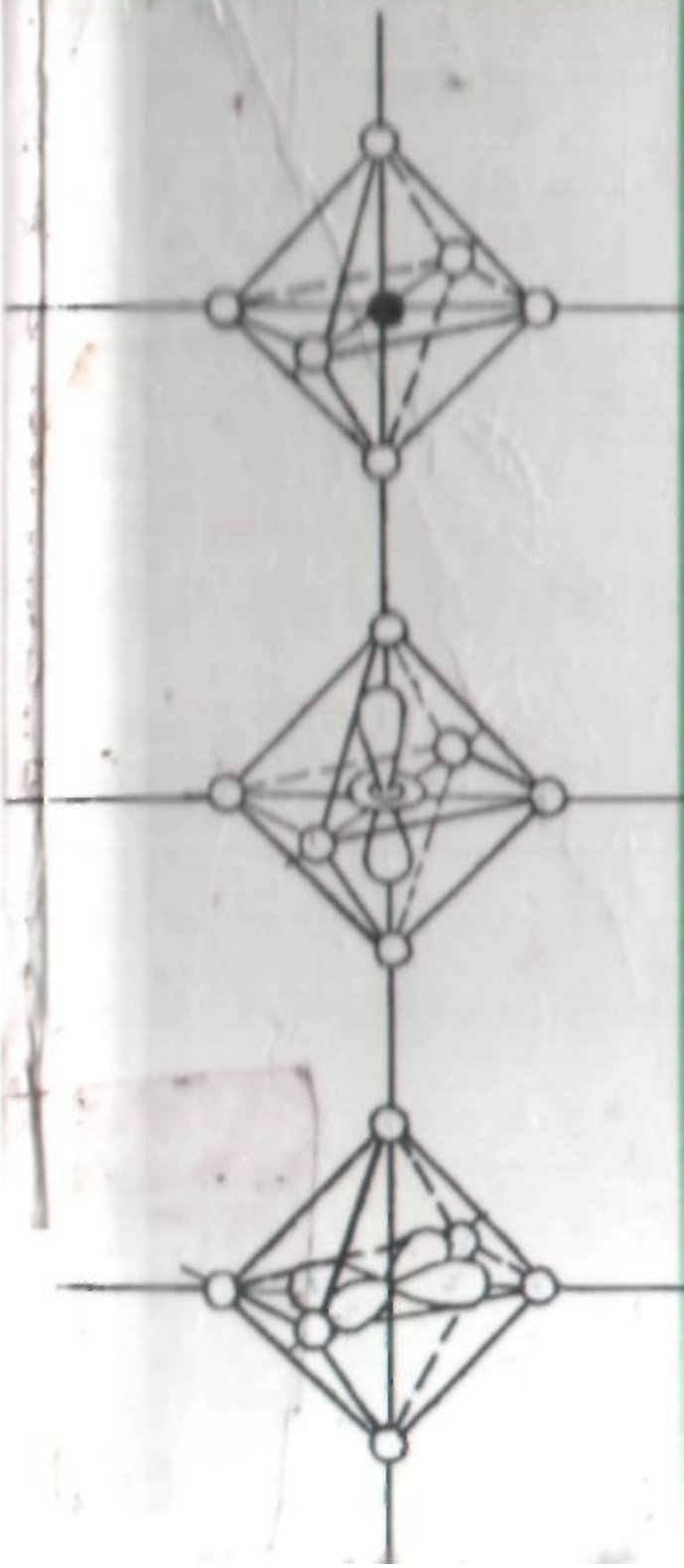
АНОРГАНИК КИМЁ

Н. А. ПАРПИЕВ, Х. Р. РАХИМОВ, А. Г. МУФТАХОВ

АНОРГАНИК КИМЁ

НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ



"ЎЗБЕКИСТОН"

«Анорганик кимё назарий асослари» деб номланган ушбу дарслик олий ўқув юртларида кимё фанини ўзлаштирадиган факультетларнинг бакалаврлари учун мўлжалланган бўлиб, бунда анорганик кимёнинг ҳозирги мавқеи, атом ва молекуляр тузилиши, кимёвий боғланиш муаммолари, термодинамика асосларининг анорганик кимёда қўлланилиши, кимёвий кинетика ва кимёвий мувозанат, эритмалар ҳақидаги таълимот, координацион бирикмалар, ҳамда кимёвий экология масалалари, Д. И. Менделеев даврий системасининг ривожланишидаги янги тасаввурлар, электрон назарияга асосланган группавий ўхшашликлар, кайносимметрия, қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар тушунчалари баён қилинади. Ҳар қайси бобнинг охирида хулоса, савол ва топшириқлар берилган. Дарсликда баён этилган назарий ҳолатлар ҳозирги замон анорганик кимё фанининг ривожланиш даражасига жавоб беради.

Ушбу дарсликдан мутахассисликлари кимё (В 440400); кимё технологияси ва биотехнология (В 522700); силикатлар ва қийин суюқланадиган материаллар технологияси (В 522900); камёб, нодир ва тарқоқ металлар технологияси (В 523200) ҳамда соғлиқни сақлаш (В 523200) ва бошқа соҳадаги олий ўқув юртлари талабалари, академик лицейларнинг кимё фани ўқитувчилари ҳам фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар:

проф. А. А. Йўлчибоев, проф. Ю. Т. Тошпўлатов, проф. С. С. Қосимова

Муҳаррир Баҳром Акбаров

ISBN 5-640-01782-1

1704000000—44
А——————2000
М 351(04)99

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 2000.

SamDU
KUTUBXONASI

СЎЗ БОШИ

XIX асрда маъданли конлар, металлургияга хос жараёнлар, шиша, чинни, кислота, асос (ишқор) ва тузлар ишлаб чиқаришга доир таҳлилий тадқиқотлар асосида ривож топган анорганик кимё ўзининг йўналиши жиҳатидан органик кимёдан анча узоқ мавқеда бўлиб, кимёвий фанлар қаторида иккинчи ўринни эгаллаган эди. Ўша замон анорганиклари сода тайёрлаш, сульфат кислотани катализаторлар иштирокида ишлаб чиқариш, махсус пўлатлар яратиш, металлшунослик соҳасидаги жараёнларни ўзларининг биринчи ўриндаги муваффақиятлари деб билар эдилар. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва даврий системасининг кашф этилиши ўттан асрнинг оламшумул илмий муваффақияти бўлди. Бу кашфиёт анорганик кимёнинг XX асрдаги эгаллаган ҳолатини ва унинг янги асрдаги ролини белгилаб берди.

XX асрда кимё фани тез суръатлар билан ривожланди, термодинамиканинг муваффақиятлари кимёнинг ривожланишига катта таъсир кўрсатди, электр токи ёрдамида ҳаводан азот (II)-оксиди олиш, Габер усулида синтетик аммиак ишлаб чиқариш йўлга қўйилди; радиоактивликка оид илмий ва амалий ишлар рўёбга чиқди, магний органик синтезлар туфайли ва координацион бирикмалар кимёсининг жадал ривожланиши натижасида анорганик кимёнинг назарий ва амалий асослари маълум муваффақиятларга эришди.

Модда (атом ва молекулалар) тузилишига доир назарияларнинг ривожланиши анорганик кимёни жуда муҳим муваффақиятлар томон йўналтирди. XX асрнинг 50-йилларига келганда олимлар ядро ёқилғисининг моҳиятини ва транс-уран элементлар синтезини ўзлаштиришга муваффақ бўлдилар. Даврий системанинг энг оғир элементлари ва улар бирикмаларини тадқиқ этиш соҳаси радиоактивлик билан алоқадор эканлиги туфайли анорганик кимёнинг янги бир соҳаси — *радиокимё* йўналиши яратилди. Бу соҳанинг муваффақиятлари космокимёга катта таъсир кўрсатди; натижада кимёвий элементларнинг синтези юлдузларда содир бўлишлиги ҳақидаги ғоялар муқаррар тўғри деб топилди.

Даврий системанинг енгил ва ўртача вазндаги элементларини ўрганиш жараёнида тадқиқот олиб борган олимлар табиатнинг энг муҳим сирларини очишга муваффақ бўлдилар. Водород, углерод, азот, кислород, олтингугурт, темир, кобальт, молибден, йод ва бошқа элементларнинг атомлари эркин ҳолатда «тинч» мавжуд бўлса-да, уларга нур ва электр энергия таъсир этганда ва зарур шароит яратилганда мураккаб моддалар ҳосил бўлади, эволюция жараёнида эса улар тирик ва фикрловчи материя кўринишига айланади. Эндиликда биокимё билан анорганик кимё ўртасида «биоанорганик кимё» номли фан соҳаси вужудга келди, «биоген элементлар» рўйхати тузилди, «элемент-органик кимё» соҳаси ривожланди. Биоген элементлар жумласига, масалан, водород, кислород, азот, углерод, фосфор, темир, магний, калий, натрий, молибден, йод каби элементлар кириши аниқланди.

Ўқувчилар ихтиёрига ҳавола этилаётган ушбу дарсликда анорганик кимёнинг ҳозирги ҳолати, унинг махсус материаллар тайёрлашдаги роли, даврий системанинг тараққиётидаги янги қарашлар, анорганик кимёнинг назарий асослари, атом, ядро, молекулалар тузилиши, кимёвий боғланишлар турлари, термодинамика асосларининг анорганик кимё соҳасида қўлланиши, реакция тезлиги, кимёвий мувозанат, координацион бирикмалар баён этилади. Китобнинг бошидан то охиригача моддаларнинг кимёвий тузилиши билан уларнинг хоссалари ва ишлатилиши орасидаги муносабатлар батафсил баён этилди. Ўқувчидан китобнинг ҳар қайси боби охирида келтирилган саволларга жавоб беришни ва топшириқларни бажаришни талаб қилинади, зеро, бу вазифаларни бажариш ўқувчиларнинг мустақил ишларининг самарадорлигини оширишга ёрдам беради.

Китобнинг I, II, VI—IX ва XII бобларининг асосий қисмлари Ҳ. Р. Раҳимов томонидан; III—V ва бошқа бобларнинг айрим қисмлари (атом тузилиши, даврий системасининг ривожланишидаги янги тасаввурлар — группавий ва электрон тузилишга асосланган вертикал, горизонтал, диагонал ўхшашликлар, иккиламчи даврийликнинг назарий асослари, қайноситмметрия тушунчалари ҳамда электрон жуфтларнинг молекула геометриясига таъсири ҳақидаги назарий асослари; кислота ва асослар, сольво системалар, қаттиқ ва юмшоқ кислота ҳамда асослар ҳақидаги тушунчалар) А. Г. Муфтахов томонидан ёзилди. Китобнинг XI боби эса Н. А. Парпиев томонидан ёзилди.

Китоб қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзининг қимматли маслаҳатларини берган кимё фанлари доктори проф. Йўлчибоев Абдусафи Абдулазизовичга ва кимё фанлари доктори, проф. Тошпўлатов Юнус Тошпўлатовичга ва проф. Қосимова Сталина Солиховнага муаллифлар ўзларининг самимий миннатдорчиликларини изҳор этадилар.

Муаллифлар

I БОБ

КИМЁ ТАРИХИ ҲАҚИДА ҚИСҚАЧА МАЪЛУМОТ

Бутун дунё кимёгар олимлари, жумладан италиялик М. Джуа кимё тарихини қуйида келтирилган бешта катта даврга бўлишни таклиф қилдилар.

А. Кимёнинг алкимёдан аввалги даври. Бу давр дунёда маданият бошланишидан тортиб то IV асрга қадар давом этган. Бу даврда тажрибада қўлга киритилган билимлар авлоддан авлодга ўтиб келган. Уларни бирлаштирувчи тушунчалар ҳали яратилмаган эди. Хомашёлардан мис, бронза, темир, шиша, бўёқ ва бошқа маҳсулотлар ишлаб чиқариш асосини ташкил этган кимёвий жараёнлар ҳақидаги таълимот кўпминг йиллик тарихга эга. Инсонлар жуда қадим замонлардан бери олтин, симоб, кумуш, олтингугурт каби элементларни, ош тузи, аччиқтош каби мураккаб моддаларни яхши билганлар.

Амалий кимё Милоддан қарийб 4000 йил илгари Миср, Месопотамия, Ҳиндистон, Хитой мамлакатларида ривожлана бошлайди. Амалий кимёвий билимлар Мисрдан қадимги дунёнинг турли қисмларига тарқалган. «Кимё» сўзининг келиб чиқиши ҳақида иккита фикр бор: биринчиси: «Кимё» — бу араб тилида «қора» деган маънони билдиради; бу сўз Нил дарё бўйларидаги қора тупроқли жойларда амалий кимё тараққий этганидан келиб чиққан бўлса керак; иккинчиси: «кимё» сўзи юнонча сўз бўлиб, асл металлар ишлаб чиқариш технологиясини билдиради.

Табиатга фалсафа нуқтаи назаридан қараш дастлаб Юнон мамлакатидан бошланди. Юнон олимлари материя қаердан келиб чиққан деган саволга жавоб излай бошлайдилар. Чунончи, юнон олими Фалес (Милоддан 7 аср илгари) фикрича дастлабки материя сув бўлиб, барча нарсалар сувдан ҳосил бўлади. Ундан қарийб бир аср кейин бошқа бир юнон олими Анаксимен барча нарсалар ҳаводан ҳосил бўлган деб тахмин қилган. Милоддан V аср илгари ўтган Гераклит ҳамма нарса оловдан келиб

чиққан деб айтган. Унинг фикрича, материал узлуксиз ҳаракат қилиб туради. Милоддан 490—430 йил аввал ўтган юнон олими Эмпедокл барча нарсалар тўртта асосий модда — сув, ҳаво, олов ва тупроқдан ҳосил бўлган дейди. Милоддан V аср олдин яшаган материалист олимлар Левкипп ва унинг шогирди Демокрит барча моддалар кўзга кўринмайдиган даражада майда заррачалардан — *атом* (бўлинмас заррача) лардан ташкил топган деган фикрни илгари сурганлар. Уларнинг фикрича атомлар ўзаро бир-биридан бўш фазо билан ажралиб туради. Милоддан III аср илгари яшаган Арасту (Аристотель) табиатга идеалистик нуқтаи назардан қаради. У атомлар ва бўш фазо мавжудлигига қарши чиқди. Унинг фикрича, бутун дунё «совуқлик», «иссиқлик», «намлик» ва «куруқлик» деб аталадиган тўрт хусусиятнинг «дастлабки асосий материяга» (квинтэссенцияга) келиб қўшилишидан ҳосил бўлган. Унинг айтишича, асосий материяга намлик ва совуқлик қўшилса — сув, иссиқлик ва намлик қўшилса — ҳаво, куруқлик ва иссиқлик қўшилганида — олов, ниҳоят, куруқлик ва совуқлик қўшилганида — тупроқ ҳосил бўлади. Арасту таълимотида «дастлабки материя» тушунчасининг борлиги — бу тасаввурларнинг қисман материалистик характерга эга эканини кўрсатсада, улар асосан идеалистик тасаввурлар эди. Шунинг учун бу тасаввурлар илмнинг тараққий этишига анча тўсқинлик кўрсатди. Арасту тасаввурлари фанда XVIII асрга қадар ҳукм суриб келди. Арастунинг мавҳум тасаввурлари амалий фаолият билан боғланмаган эди.

Мисрликларнинг амалий кимёси ва Юнон олимларининг фалсафий тасаввурлари асосида милоддан 300 йил аввал қадимий дунёнинг маданий маркази Александрияда академия ва кутубхоналар ташкил топди. Милодимизнинг 47-йилида бу кутубхоналарда содир бўлган ёнғин жуда кўп (40000 жилд) китобларга зарар етказди. Мисрни араблар забт этганидан кейин, Александрия академиясининг қолган бойликлари VII асрда араблар қўлига ўтади. Араблар «кимё» сўзи олдига, араб тилига хос «ал» қўшимчасини қўшиб кимёни «алкимё» деб атаганлар. Араблар фаолияти натижасида кимёвий маълумотлар бирмунча ривожланди; улар янги-янги моддалар кашф қилдилар. VIII асрда кимёвий билимлар араблардан Испанияга ва ундан Европага ўта бошлайди. Қадимий Марказий Осиё, жумладан ўзбек олимлари ҳам дунё адабиётида араб олимлари қаторига киритилганлар.

Ҳозирги Марказий Осиё ҳудудида ижод этган табиатшунослар орасида дунёга танилган олимлардан бухоролик Абу Али ибн Сино (980—1037) тиббиёт соҳасида кўп ишлари билан машҳурдир. Унинг фикрича кимёвий билимлар оддий моддалардан олтин олишга эмас, балки доривор моддалар яратишга хизмат қилиши керак.

Хоразмда яшаб ижод этган Абу Райҳон Беруний (980—1048) нинг «Қимматбаҳо тошларни билиб олиш бўйича маълумотлар тўплами» деган рисоласи ўша замондаги Марказий Осиё, Яқин Шарқ, ҳатто Европада ҳам маъданшунослик соҳасидаги энг йирик асар ҳисобланган.

Б. Алкимё даври. Бу давр IV асрдан XVI асрга қадар давом этади. Бу даврда яшаган кимёгарлар ф а л с а ф а т о ш и н и н г сеҳрли кучларига ишониб, уни ахтарганлар; шу билан бирга узоқ умр бахш этувчи элексир ва универсал эритувчи — а л к а г е с т каби моддаларни топишга интилганлар; улар турли афсоналарга ҳам қаттиқ ишонганлар. Европада VIII асрда «алкимё» даври бошланади; ўша замонда ишлаб чиқаришнинг хусусиятларига кўра Европа учун керакли маҳсулотларни Осиё мамлакатларидан сотиб олиш учун олтин зарур эди. Шу сабабли алкимёгарлар ўз фаолиятларини «фалсафа тоши» ни ҳосил қилишга қаратганлар. Уларнинг фикрича «фалсафа тоши» ажойиб хоссаларга эга — темир каби ноасл металларга тегса, уни олтинга, ҳеч бўлмаганда кумушга айлантириши, бетоб одамни соғайтириши, бахтсизларга бахт келтириши керак эди... Бироқ уларнинг ҳеч бири ҳам «фалсафа тошини» ярата олмади; лекин кўриниши олтинга ўхшаган қотишмалар олиб, одамларни «олтин» деб ишонтиришга уринганликлари тарих саҳифаларида ёзиб қолдирилган. Алкимё даврининг салбий томонлари билан бир қаторда унинг ижобий томонлари ҳам бўлди. Бу даврда моддани тозалаш усуллари — фильтрлаш, буғлатиш, чўғлантириш, эритиш, бир эритувчидан бошқа эритувчига ўтказиш каби амалий усуллар топилди; нитрат, хлорид, сульфат, фосфат кислоталар ва бошқа моддалар, ҳатто, чинни ҳам кашф этилди.

Алкимёгарлар асосан Арасту тасаввурларига асосланган эдилар. Улар Арастунинг тўрт элементи қаторига яна уч элементни қўшдилар; шундай қилиб элементлар сони 7 та бўлди: 1) ҳаво; 2) олов; 3) сув; 4) тупроқ; 5) олтингугурт (у «ёнувчанлик» хоссасини ўзида мужассам қилар эди); 6) симоб «металлик» хоссасини мужассам қиларди ва 7) туз (бу эрувчанлик хоссасини ўзида мужассам қиларди).

В. Кимёвий билимларнинг бирлашиш даври. Бу давр ўз ичига XVI—XVIII асрларни олади. Бу вақтда кимёда ятрокимё (тиббиёт кимёси), пневматик кимё (газлар кимёси), флогистон назарияси, М. В. Ломоносов ва А. Л. Лавуазьенинг флогистонни рад этувчи системалари яратилган.

XVI асрдан бошлаб Европанинг асосий мамлакатларида ишлаб чиқаришни юксалтириш, савдо-сотиқни яхшилаш, саноатни йириклаштириш масалаларини ҳал қилишга асосий эътибор берилди. Шу сабабли кимё XVI асрнинг ярмидан бошлаб амалий вазифаларни ҳал этишга киришади. Ўша замонда шифокор Т. Парацельс (1493—1541) ва тоғ инженери Г. Агрикола (1494—1555) кимёда реформаторликни бунёдга келтирдилар. Парацельснинг фикрича кимёнинг вазифаси дори-дармонлар тайёрлашдан иборат бўлмоғи керак; Агрикола эса рудалардан металлар ҳосил қилишни асосий мақсад қилиб қўйди.

Айниқса металларга бўлган эҳтиёжнинг тез юксалиши металлургия соҳасида тадқиқотлар олиб боришни тақозо қилди. Агрикола металлар ва металлургия ҳақидаги ўша даврга қадар бўлган барча маълумотларни тўплади ва ўзининг қўлланмасини нашр этди. Ўша замонда ёниш, оксидланиш, қайтарилиш жараёнларига оид жуда кўп амалий маълумотлар йиғилди. Алкимёгарларнинг Арасту системасига асосланган идеалистик тасаввурлари асосида янги ҳодисаларни изоҳлаб бўлмади. 1661 йилда инглиз олими Р. Бойль (1627—1691) алкимёгарларнинг элементларини ўзининг «Химик—скептик» деган асарида қаттиқ танқид қилди. У «элемент» тушунчасига деярлик тўғри таъриф берди. У мураккаб моддалар парчаланганда ҳосил бўладиган оддий модлаларни *элемент* деб атади. Ундан ташқари, кимёвий билимлар ҳосил қилишда тажрибанинг аҳамиятини кўрсатиб берди. Лекин Р. Бойль, ўша замонда тўпланган амалий маълумотларни изоҳ қила оладиган умумий назарияни ярата олмади; ваҳоланки, бундай назарияга эҳтиёж жуда катта эди. Ёниш, оксидланиш ва қайтарилиш жараёнларини нотўғри изоҳловчи *флогистон назарияси* 1700 йилда Г. Шталь (1659—1734) томонидан илгари сурилди. Бунинг натижасида кимё алкимё давридан иккинчи даврга — *флогистон назарияси* даврига ўтди. Флогистон назариясига кўра ҳар қандай ёнишга қобил модда таркибида махсус таркибий қисм — флогистон мавжуд бўлиб, модда ёнишининг ва оксидланишининг сабаби айни модда таркибидан флогистоннинг чиқиб кетишидир (юнонча «флогистон» сўзи ёнувчи демакдир). Оксидланган моддага (масалан,

рудага) флогистони кўп модда (кўмир) қўшилганда оксидланмаган модда (металл) ҳосил бўлади. Аксинча модда оксидланганида (ёки ёнганида) ўз флогистонини йўқотади. Флогистон назарияси нотўғри бўлса-да, у ижобий аҳамиятга эга бўлди. Ўша замонда тўпланган, барча амалда аниқланган маълумотларни бир системага солди.

Флогистон назариясининг тарафдорларига кимёгар-пневматиклар деган ном берилди. Улар қаторига Ж. Пристли, Г. Кавендиш, Карл Шееле ва бошқалар ҳам киради. Пневматиклар жуда кўп газларни кашф этишга муваффақ бўлдилар. Улар газларни фақат сув устида эмас, симоб ва бошқа суюқликлар устида ҳам йиғишга, умуман газлар билан ишлашни ўрганишга муваффақ бўлдилар. Масалан, Пристли водород хлоридни ва аммиакни симоб устида йиға олди. Темир ва рухга сульфат кислота ёки хлорид кислота таъсир эттириб, водород ҳосил қилди ва уни дастлаб «тоза флогистон» деб изоҳлади. Лекин бу нотўғри бўлиб чиқди. Шу даврнинг ичида водород фторид, кислород, арсенат кислота ва бошқа моддалар кашф этилди. Флогистон назариясининг асосий қийинчилиги — металл оксидининг тоза металлга қараганда оғирроқ эканлигида эди, чунки ёнувчи моддадан флогистон чиқиб кетгач, қолган модда енгилроқ бўлиб қолиши керак эди. Шунинг учун улар «флогистон — манфий оғирликка эга» деган фикрни илгари сурдилар. Бу фикр ҳам нотўғри бўлиб чиқди. Флогистонни ажратиб олиш ва уни текшириш мумкин бўлмади. Флогистон назариясига зид бўлган янги-янги кашфиётлар сони йилдан-йилга ортиб борди. Шу сабабли деярли 100 йил ҳукмронлик қилиб келган флогистон назарияси ҳам ўз аҳамиятини йўқотди.

Рус олими М. В. Ломоносов (1711—1756) флогистон назарияси нотўғри эканлигини исботлаб берди. У 1756 йилда ўзининг тажрибалари асосида металл (масалан, қалай ёки қўрғошин) ёпиқ идишда қаттиқ қиздирилганда унинг оғирлиги ўзгармай қолишини кўрсатди; у металл ёнганида оғирлигининг ортишига сабаб металлнинг ҳаво билан бирикишидир деб исбот қилди. М. В. Ломоносовдан бир неча йил кейин машҳур француз олими А. Лавуазье (1743—1794) ҳам металларни (масалан, симобни) узоқ қиздириш натижасида ҳеч қандай флогистон йўқлиги ва металл ёнганида у ҳавонинг 1/5 қисми (кислород) билан бирикишини кўрсатди. М. В. Ломоносов, одатда математика ва физикада фойдаланиладиган илмий методдан кимёда ҳам фойдаланиш кераклигини таклиф қилди. У бирор

моддани характерлаш учун унинг зичлиги, ёруғликни синдириши, қайнаш температураси каби шу модда учун доимий бўлган хоссаларини аниқлаш зарурлигини уқтирди. Шу ишлари билан М. В. Ломоносов ҳозирги *физик кимёга* асос солди. А. Лавуазье флогистон назарияси ўрнига ёнишҳақидаги кислород назариясини яратди ва моддалар массасининг сақланиш қонунини таърифлашга муваффақ бўлди. Шу билан бирга илмий кимёга асос солинди.

Г. Миқдорий қонунлар даври. XVII асрда кимёнинг асосий вазифаларидан бири табиий минераллар таркиби ва хоссаларини ўрганиш эди. XVIII асрда эса кимёвий элементлар ўзаро хоҳлаган миқдорда бирика оладими, ёки улар бир-бири билан бирикишида қандайдир чекланишлар борми? деган муаммони ҳал этиш кимё фани учун асосий масала бўлиб қолди. Бу муаммони ҳал этишда бошланғич моддалар ва маҳсулотлар орасидаги миқдорий нисбатларни ўрганиш, илгари олинган маълумотларни қайта кўриб чиқишга ва Ж. Пруст билан К. Бертолле орасидаги кўп йиллик мунозарани Пруст фойдасига ҳал этилишига ва *таркибнинг доимийлик қонунини* таъриф этилишига олиб келди. А. Л. Лавуазьенинг *кислород* назарияси ҳамда таркибнинг доимийлик қонуни XIX аср бошланишида тараққий этган *кимёвий таҳлил* имкониятлари бошланғич моддалар билан бир қаторда маҳсулотлар таркибини мукаммал ўрганишни, минераллар таркибини чуқур билишни, янги элементлар кашф этишни, уларнинг хоссаларини чуқур ўрганиш каби муҳим амалий ишларни ривожлантиришга сабаб бўлди. Бундай изчил йўналишга эга бўлган изланишлар натижасида муҳим маълумотлар тўпланди, анорганик моддалар турлари ва синфларга бўлиш усуллари шаклланди.

XIX аср бошларида Ж. Дальтоннинг *кимёвий атомистикаси,* А. Авогадронинг *молекуляр назарияси, атом-молекуляр назариянинг* ривожланиши ва унинг тантанаси юзага чиқадиган давр бошланди. Бу даврда валентлик ва кимёвий боғланиш ҳақидаги таълимот юзага келди. Авогадронинг атом-молекуляр фарази яратилди, *атом массаларни* аниқлашга қаратилган тадқиқотлар амалга оширила бошланди. Канниццаронинг атом ислоҳоти амалга ошди ва пировардида, *«атом», «молекула», «эквивалент»* каби тушунчалар аниқ маъно касб этишига йўл очилди.

Кимёвий элементлар ҳақидаги илмий асослар, уларнинг атом-молекуляр назарияси билан биргаликда кимё-

вий бирикмалар ҳақидаги билимларнинг кенг тарқалиши, улар асосида эса, даврий қонун яратилишига замин тайёрланди. А. М. Бутлеровнинг (1861 йил) *органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси* ва Д. И. Менделеевнинг (1869 йил) *кимёвий элементларнинг даврий қонунини* ва *даврий системасини*нинг кашф этилиши кимёнинг назарий асосларини чуқурлаштирди.

Кимёнинг фан сифатида мураккаб ва баъзан бир-бирига зид бўлган йўлларда ривожланиш жараёни кўпчилик муҳим назарий муаммоларни ҳал этиш, вужудга келган янги назарияларда учрайдиган нотўлиқлик ва чекланишларни бартараф қилиш учун зарур бўлган тортишувларни келтириб чиқарган бўлсада, халқаро илмий тортишув прогрессив жараён бўлиб, у XX асрнинг ўрталарига қадар ўз моҳиятини сақлаб қолди. Ҳозирги кунда ҳам илмий журналларда фаннинг баъзи масалаларини муҳокама этиш, ҳар бир мамлакат ва халқаро миқёсда ўтказиладиган илмий анжуман ва симпозиумлар назарияни амалиётга таянган ҳолда бойитиш вазифасини бажаради.

Д. Кимёнинг ҳозирги замон даври. Бу давр XIX асрнинг 60-йилларидан бошланиб ҳозирги кунларга қадар давом этмоқда. Бу даврни «кимёнинг олтин даври» деб аташ мумкин. Бу вақт ичида кимёвий элементларнинг даврий системаси, стереокимё назарияси, атом тузилиши назарияси яратилди, кимёвий боғланиш ва валентликнинг ҳақиқий маънолари ёритилди, кимё билан табиий фанлар чегарасидаги соҳалар (масалан, физик кимё, биокимё, геокимё, биоанорганик кимё, биоорганик кимё, космокимё, ядрокимё ва ҳоказолар) вужудга келди, синтетик кимё катта муваффақиятларга эришди, анорганик ва органик модда тушунчалари орасидаги кескин чегара йўқолиб, материяга тўғри фалсафий таъриф берилди.

Ўзбекистонда ва умуман, Марказий Осиёда кимёнинг кейинги йилларда тараққий этишини қуйидаги беш даврга бўлиш мумкин:

биринчи давр — бу революцияга қадар давр бўлиб, то 1920 йилгача давом этади. Бу давр ичида фақат ўлкани ўрганишга оид (табиий сувлар, қазилма бойликлар ва ёнувчи материалларни анализ қилиш) ишлар олиб борилди; чунончи Н. Тейх ташаббуси билан 1870 йилда Тошкентда биринчи кимё лабораторияси ташкил қилинди. Кимё фани фақат гимназия ва билим юртида ўқитиларди.

Иккинчи давр 1920 йилдан 1933 йилгача бўлган вақтни ўз ичига олади. 1920 йилда Ўрта Осиё давлат универси-

тети очилди. Бу давр ичида катта илмий ишларга тайёргарлик олиб борилди ва юқори ихтисосли кимёгарлар тайёрланди.

Учинчи давр 1933 йилдан 1941 йилгача давом этади. Бу давр ичида кимёнинг турли соҳаларида кўплаб илмий ишлар нашр қилинди ва кимё саноати қурилишига киришилди.

Тўртинчи давр 1941—1945 йилларни ўз ичига олади. Шу даврда Марказий Осиёга вақтинча кўчиб келган кимё институтлари, кимё заводлари кимёгарлари билан маҳаллий кимёгарлар орасида ҳамкорлик ва алоқа кучайди, улар амалий ишларни ҳамкорликда ҳал қилишди. Бу давр кимё фани ва кимё саноатининг кейинчалик тараққий этишига катта таъсир кўрсатди.

Бешинчи давр 1945 йилдан бошлаб ва шу кунгача давом этмоқда. Бу давр ичида Ўзбекистон кимёси йирик олимлар С. Ю. Юнусов, О. С. Содиқов, И. П. Цукерваник, Х. У. Усмонов, К. С. Аҳмедов, А. Султонов ва бошқа олимлар раҳбарлигида катта-катта илмий текшириш институтларида, олий мактабларнинг кафедраларида кимёвий изланишлар тараққий этди. Айниқса, кимёнинг пахта учун зарур бўлган соҳалари чуқур ўрганилди. Марказий Осиёда кўплаб кимё заводлари барпо этилди.

I. КИМЁНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА ҚОНУНЛАРИ АТОМ-МОЛЕКУЛЯР ТАЪЛИМОТ

I.1. Материя ва модда

Кимёвий тоза модда айни шароитда ўзгармас физик хоссалар билан тавсифланади. Моддалар сони жуда кўп. Уларни ўрганишда моддаларнинг турли хоссаларига асосланиб бир неча синфларга бўлинади. Бизга маълум бўлган барча моддалар биринчи навбатда қуйидаги тўрт гуруҳга: 1) элементар (содда) заррачалар, 2) оддий моддалар, 3) мураккаб моддалар (ёки бирикмалар) ва 4) аралашмаларга бўлинади.

Элементар заррачалар (масалан, электрон, протон, нейтрон, позитрон, нейтрино, мезон ва ҳоказолар) сони юздан ортиқ. Элементар заррачалардан кимё учун энг муҳимлари электрон, протон ва нейтрон бўлиб, улар деярлик барқарор заррачалар кўринишини ташкил этади: улар ўзаро маълум тартибда бирикиб, кимёвий элементлар атомларини ҳосил қилади.

Оддий модда — кимёвий элементнинг эркин ҳолда мавжуд бўла оладиган тури. Бундай модда фақат бир элементдан тузилган бўлиб, уларнинг сони 400 дан ортиқ.

Мураккаб моддалар ёки кимёвий бирикмалар — ўзаро маълум нисбатларда бириккан икки ёки бир неча элементдан иборат. Уларнинг сони жуда ҳам кўп, фақат анорганик моддаларнинг ўзи 200 мингдан ортиқ, органик моддалар сони ўн миллионга яқин.

Табиатда тоза моддалар билан бир қаторда аралашмалар ҳам учрайди. Аралашма таркиби ва ўз хоссаларининг ўзгарувчанлиги билан кимёвий бирикмадан кескин фарқ қилади. Масалан, бир хил шароитда баравар ҳажмда водород хлорид гази ва водород билан хлор аралашмаси олинган бўлсин. Агар водород хлорид газига аланга тутилса, бу газ ёнмайди, лекин водород билан хлор газлари аралашмасига аланга тутилганда улар кучли портлаш билан (бу ишни ниҳоятда эҳтиётлик билан бажариш лозим) ёнади. Реакция натижасида янги модда — водород хлорид ҳосил бўлади.

Жисм моддaнинг фазода чегараланган қисмидир. Жисм тушунчаси жуда аниқ тушунча бўлиб, модда тушунчаси эса унга нисбатан анча кенг маънони беради. Масалан, темир моддасидан болға, темир йўл рельси ва бошқа буюмларни тайёрлаш мумкин. Булар жисмлардир. Демак, модда тушунчаси жисм тушунчасига нисбатан умумий тушунчадир. Барча фанларда ишлатиладиган энг муҳим тушунча «материя» тушунчасидир. Бутун коинот, жонли ва жонсиз табиат, коинотда содир бўладиган барча ўзгаришлар материянинг айрим ҳаракат шаклларидир. Ҳозирги замон физикаси таъбирича, материя абадий, у йўқдан бор бўлмайди ва изсиз йўқолиб кетмайди. Материя тушунчаси билан ҳаракат тушунчаси ўзаро боғлиқдир. Умумий қилиб айтганда, модда материянинг мавжудлик шаклидир. Ҳозирги замон физикаси таъбирича, модда материянинг хусусий (тинч) массага эга бўлган заррачалардан ташкил топган шаклидир.

Модданинг энг умумий хоссалари: катта-кичиклик, бўлинувчанлик ва сингдирилмасликдир (яъни фазонинг бирор жойи бир модда билан банд бўлса, ўша жойни яна бошқа модда банд қила олмайди).

Модда заррачаларининг ҳаракат тезлиги турлича бўлади: модда заррачалари эришадиган энг катта тезлик ёруғлик тезлиги (300 000 км·с $^{-1}$ га тенг).

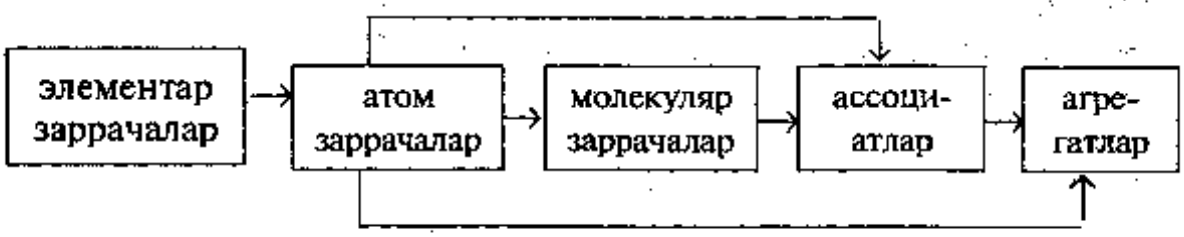
Материя мавжудлигининг иккинчи шакли — **физик майдон** бўлиб (ёруғлик майдони, магнит майдони, гра-

витацион майдон) у «тинч массага» эга эмас. Физик майдон материянинг шундай шаклики, у модда заррачаларини бир-бири билан боғлаб туради ва бу заррачалар орасида ўзаро таъсирини амалга оширади.

Энергия — модда ҳаракатининг ўлчови. Материянинг ҳаракат шаклига қараб, энергия ҳар хил, чунончи: механик, иссиқлик, ёруғлик, электр ва кимёвий энергиялар бўлади. Материянинг кимёвий ҳаракатига кимёвий энергия, кимёвий жараёнлар давомида унинг ортиши ёки камайиши, ва умуман, ҳар қандай кимёвий жараённи тушуниш мумкин.

Масса билан энергия орасида миқдорий боғланиш борлигини А. Эйнштейн 1905 йилда қуйидаги формула шаклида кўрсатиб берди: $E=m\cdot c^2$; бу ерда m — модда массаси (кг ҳисобида); E — энергия (Ж ҳисобида); c — ёруғлик тезлиги. Бу тенглама энергия ўзгарганда масса ўзгаришини ва, аксинча, масса ўзгарганда энергия ҳам ўзгаришини кўрсатади.

Умуман, замонавий тасаввурларга кўра, модда — материянинг тинч ҳолатидаги массасига эга бўлган кўринишидир. Модданинг энг муҳим заррачалари жумласига «элементар заррачалар», «атом заррачалар», «молекуляр заррачалар» ва уларнинг «ассоциланиш» ҳамда «агрегатланиш» маҳсулотлари киради. Модда заррачаларининг мураккабланиш схемаси қуйидагидан иборат:



Атом ва молекулаларнинг ассоциланиш ва агрегатланиш маҳсулотлари қандай бўлишидан қатъи назар моддаларни — «оддий моддалар», «мураккаб моддалар» ни эса кимёвий бирикмалар жумласига киритилади.

I.2. Кимёнинг асосий қонунлари

Бу қонунлар кимёвий реакция вақтида содир бўладиган ўзгаришларни миқдорий жиҳатдан текшириш натижасида кашф этилган бўлиб, улар кимё фанининг назарий негизини ташкил этади.

Кимёнинг биринчи қонуни — моддалар массасининг сақланиш қонунидир. Бу қонун дастлаб М. В. Ломоносов ва кейинчалик А. Лавуазье томонидан таърифланган:

кимёвий реакцияларда қатнашувчи дастлабки моддалар массаларининг йиғиндиси реакция маҳсулотлари массаларининг йиғиндисига тенгдир.

Катта миқдорда энергия ажралиб чиқиши билан содир бўладиган жараёнлар моддалар (масалан, радиоактив моддаларнинг емирилиши, атом ҳамда водород бомбаларининг портлаши) массасининг сақланиш қонунига эмас, балки материянинг сақланиш қонунига бўйсунади. Агар жараённинг иссиқлик эффекти Q бўлса, жараён давомида массасининг ўзгариши Эйнштейн тенгламаси билан ифодаланади:

$$\Delta m = \frac{Q}{C^2} \qquad (I.1.)$$

Унинг махражидаги C^2 ниҳоятда катта сон (9.10^{16} м·с$^{-1}$) бўлганлигидан одатдаги реакцияларда масса ўзгариши ниҳоятда кичик бўлади ва уни тарози ёрдами билан ҳам пайқаш қийин.

Таркибнинг доимийлик қонуни. А. Лавуазье 1781 йилда карбонат ангидрид газини 10 хил усул билан ҳосил қилди ва газ таркибидаги углерод билан кислород массалари орасидаги нисбат 3:8 эканлигини аниқлади. Шундан кейин: **ҳар қандай кимёвий тоза бирикмани ташкил этувчи элементларнинг массалари ўзгармас нисбатда бўлади,** деган хулоса чиқарилди. Бу хулоса ***таркибнинг доимийлик қонунидир.*** 20 йил давомида бу қонуннинг тўғрилиги барча олимлар томонидан эътироф этиб келинди. Лекин 1803 йилда француз олими Бертолле қайтар реакцияларга оид тадқиқотлар асосида, кимёвий реакция вақтида ҳосил бўладиган бирикмаларнинг миқдорий таркиби реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг масса нисбатларига боғлиқ бўлади, деган хулоса чиқарди.

Ж. Л. Пруст (1753—1826) Бертолленинг юқоридаги хулосасига қарши чиқди. У кимёвий тоза моддаларни пухта анализ қилди: тоза бирикмаларнинг миқдорий таркиби бир хил бўлишини ўзининг жуда кўп анализлари билан исботлади. Пруст билан Бертолле орасидаги мунозара етти йил давом этди. Бу кураш икки фалсафий оқим кураши бўлди. Пруст фалсафаси — узлуклилик принципи, Бертолле фалсафаси — узлуксизлик принципи номи билан юритилади. Кўпчилик олимлар ўзларининг

амалий ишлари натижалари билан Пруст принципини **тасдиқладилар. Натижада** Пруст ғолиб чиқди ва 1809 йилда **кимёнинг асосий** қонунларидан бири таркибнинг доимийлик **қонуни** қуйидагича таърифланди: *ҳар қандай кимёвий тоза бирикма, олиниш усулидан қатъи назар, ўзгармас миқдорий таркибга эга.* Масалан, тоза сув таркибида 11,11% водород ва 88,89 % кислород бўлиб, сув нормал шароитда 0° С да музлайди, 100° С да қайнайди; унинг 4° С даги зичлиги 1000 кг·м$^{-3}$ ёки 1 г·см$^{-3}$ ёхуд 1 г·мл$^{-1}$ га тенг; у ўзгармас электр ўтказувчанликка, ўзгармас қовушоқликка эга.

Бертолленинг ўзгарувчан таркибли бирикмалар мавжудлиги ҳақидаги таълимотини XX асрнинг бошларида акад. Н. С. Курнаков ривожлантирди. У қотишма ва эритмаларда ҳақиқатан ҳам ўзгарувчан таркибли бирикмалар бўлишини исботлади ва уларни б е р т о л л и д л а р деб, ўзгармас таркибли бирикмаларни эса — д а л ь т о н и д л а р деб атади.

Таркибнинг доимийлик қонунига фақат молекула ҳолидаги газ, суюқлик ва осон суюқланадиган қаттиқ моддалар бўйсунади. Атом тузилишига эга бўлган кристалл моддалар ва юқори молекуляр бирикмалар бу қонунга бўйсунмаслиги мумкин. Масалан, титан (II) - оксиднинг таркиби бир намунада $Ti_{1,2}O$ формула билан, бошқа бир намунада $TiO_{1,2}$ формула билан ифодаланиши мумкин. Биринчи ҳолда 12 та титан атомига 10 та кислород атоми келган бўлса, иккинчи ҳолда 10 та титан атомига 12 та кислород атоми тўғри келади.

Таркибнинг доимийлик қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин: *ҳар қандай қуйи молекуляр бирикма, ўзининг олиниш усули ва шароитидан қатъи назар ўзгармас таркиб билан ифодалана олади.*

Каррали нисбатлар қонуни. Инглиз олими Ж. Дальтон 1804 йилда модданинг тузилиши ҳақидаги атомистик тасаввурларга асосланиб, каррали нисбатлар қонунини таърифлади: *агар икки элемент ўзаро бирикиб бир неча кимёвий бирикма ҳосил қилса, элементлардан бирининг шу бирикмалардаги иккинчи элементнинг бир хил масса миқдорига тўғри келадиган масса миқдорлари ўзаро кичик бутун сонлар нисбатида бўлади.* Дальтон, метан ва этилен газларининг таркибига эътибор берди: метан таркибида 75% углерод ва 25 % водород бўлиб, унда 1 масса қисм водородга 3 масса қисм углерод тўғри келади (яъни 3:1).

Этилен таркибида эса 85,71 % углерод ва 14,29% водород бор; бу моддада 1 масса қисм водородга 6 масса қисм

углерод тўғри келади (яъни 6:1). Демак, бу бирикмаларда 1 масса қисм водородга тўғри келадиган углерод миқдорлари ўзаро 3:6 ёки 1:2 нисбатида бўлади.

Каррали нисбатлар қонуни жуда кўп мисоллар билан исботланди, масалан, сув таркибида бир масса қисм водородга 8 масса қисм кислород тўғри келса, водород пероксид таркибида 1 масса қисм водородга 16 масса қисм кислород тўғри келади. Каррали нисбатлар қонунининг мавжудлиги атомистик назария асосида қуйидагича изоҳланади: бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг битта, иккита, учта ва ҳоказо сондаги атомлари билан бирика олади ва аксинча, биринчи элементнинг иккита атоми иккинчи элементнинг битта, иккита ва ҳоказо сондаги атомлари билан бирикиши мумкин.

Эквивалентлар қонуни. Моддалар ўзаро маълум масса миқдорларида бирикади. Масалан, 49 г сульфат кислота 32,5 г рух билан реакцияга киришганида 1г водород ажралиб чиқади. Сульфат кислотанинг ўрнига 36,5 г хлорид кислота олинса ҳам ўшанча водород ажралиб чиқади. Рухнинг ўрнига алюминий олсак, 1 г водород ажралиб чиқиши учун 9 г алюминий керак бўлади. Демак, кимёвий жиҳатдан қараганда 49 г сульфат кислотанинг «қиймати» 36,5 г хлорид кислота «қийматига», 32,5 г рухнинг «қиймати» эса 9 г алюминий қийматига тенгдир. Бундай мисолларни жуда кўп келтириш мумкин. Бу ҳолни тасвирлаш учун Волластон 1814 йилда кимёга эквивалент («тенг қийматли») деган тушунчани киритди. Водороднинг эквиваленти 1 га тенг деб қабул қилинди, 1 масса қисм водород 8 масса кислород билан бирикканда 9 масса қисм сув ҳосил бўлади, шунинг учун кислороднинг эквиваленти 8 га тенг.

Элементнинг бир масса қисм водород, саккиз масса қисм кислород билан бирика оладиган ёки шуларга алмашина оладиган миқдори унинг кимёвий эквиваленти деб аталади. Масалан, кальцийнинг эквиваленти 20 га тенг, чунки 8 г кислород 20 г кальций билан қолдиқсиз бирикиб, 28 г кальций оксид ҳосил қилади.

Мураккаб модданинг бир эквивалент (1 масса қисм) водород ёки бир эквивалент (8 масса қисм) кислород билан ёхуд, умуман, бошқа ҳар қандай элементнинг бир эквиваленти билан реакцияга киришадиган масса миқдори шу мураккаб модданинг эквиваленти деб аталади. Эквивалентлар қонуни қуйидагича таърифланади:

SamDU
ILMIY KUTUBXONASI

Элементлар бир-бири билан ўзининг эквивалентига пропорционал миқдорда бирикади. Масалан, 8 г кислород билан 20 г кальций бирикади; 16 г кислород билан 40 г кальций бирикади.

Элементларнинг эквиваленти тажрибада анализ, синтез ва умуман кимёвий реакция натижалари асосида ҳисоблаб топилади.

Элементнинг атом массасини валентлигига бўлиш билан ҳам шу элементнинг эквивалентини ҳисоблай оламиз, атом масса эквивалентнинг валентликка кўпайтмасига тенгдир. Валентлиги ўзгарувчан элементларнинг эквивалентлари ҳам ўзгарувчан бўлади. Кислота эквивалентини ҳисоблаш учун унинг молекуляр массасини кислотанинг негизлигига бўлиш керак: масалан, сульфат кислота H_2SO_4 икки негизли бўлгани учун унинг эквиваленти $\frac{98}{2} = 49$ га тенг. Асос эквивалентини топиш учун унинг молекуляр массасини шу асос таркибидаги металлнинг валентлигига бўлиш керак. Масалан, $Ca(OH)_2$ нинг эквиваленти $\frac{74}{2} = 37$ га тенг.

Туз эквивалентини топиш учун унинг молекуляр массасини туз таркибидаги металлнинг умумий валентлигига бўлиш керак. Масалан, $Al_2(SO_4)_3$ нинг эквиваленти $\frac{342}{6} = 57$ дир. Бу қонунни қуйидаги тенглама шаклида ифодалаш мумкин:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{Э_A}{Э_B} \qquad (I.2)$$

Модданинг эквивалентига тенг массаси — унинг *моляр — эквивалент* массаси деб аталади ва г·моль$^{-1}$ га тенг.

Мисол. 2,9 г металл гидроксиддан ўша металлнинг 9,2 г бромиди ҳосил бўлган. Металлнинг эквивалентини топинг.

Ечиш. Эквивалентлар қонунига мувофиқ, массалар орасидаги нисбат эквивалентлар орасидаги нисбатга тенг:

$$\frac{m_{гидроксид}}{m_{бромид}} = \frac{Э_{гидроксид}}{Э_{бромид}}$$

Биламизки, $Э_{гидроксид} = Э_{металл} - 17$; $Э_{бромид} = Э_{металл} - 79{,}9$ (Бу ерда: $Э_{металл}$ — металлнинг эквиваленти). $m_{гидроксид} = 2{,}9$г, $m_{бромид} = 9{,}2$ г.

Бу қийматларни тенглама (I.2) га қўйсак:

$$\frac{2,9}{9,2} = \frac{Э_{металл} - 17}{Э_{металл} + 79,9}$$ бўлади.

Бундан, $Э_{металл}$ = 11,95 г·моль$^{-1}$ келиб чиқади.

1.3. Атом-молекуляр таълимот

Рус олими М. В. Ломоносов 1741 йилда атом-молекуляр назарияга қуйидагича таъриф берди[1].

1) барча моддалар «корпускула» лардан иборат бўлиб, улар бир-биридан оралиқ — фазо билан ажралгандир (Ломоносовнинг «корпускула» термини ҳозирги «молекула» маъносига эга);

2) «корпускула» лар «элемент» лардан ташкил топган (Ломоносовнинг «элемент» тушунчаси ҳозирги «атом» маъносига эга). «Элемент» лар ҳам тўхтовсиз ҳаракатда бўлади.

3) «корпускулалар» тўхтовсиз ҳаракатда бўлади;

4) «элементлар» аниқ масса ва ўлчамга эга;

5) оддий моддаларнинг «корпускулалари» бир хил элементлардан, мураккаб моддаларнинг «корпускулалари» турли элементлардан тузилган.

М. В. Ломоносовдан қарийб ярим аср кейин, инглиз олими Ж. Дальтон (Ломоносовдан бехабар)[2] кимё ва физика соҳасида йиғилган текшириш натижаларини атомистик таълимот асосида талқин қилди; у 1808 йилда атомистик таълимотни қуйидагича таърифлади:

а) моддалар ниҳоятда майда заррачалар — атомлардан тузилган, атом янада кичикроқ заррачаларга бўлина олмайди;

б) ҳар қайси кимёвий элемент фақат ўзига хос «оддий» атомлардан тузилган бўлиб, бу атомлар бошқа элемент атомларидан фарқ қилади, ҳар бир элементнинг атоми ўзига хос масса ва ўлчамга эга;

в) кимёвий реакция вақтида турли элементларнинг «оддий» атомлари ўзаро аниқ ва ўзгармас бутун сонлар нисбатида бирикиб, «мураккаб» атомларни ҳосил қилади;

г) фақат бошқа-бошқа хоссаларга эга бўлган атомлар ўзаро бирика олади, бир элементнинг атомлари ҳеч қачон

---

[1] *М. В. Ломоносов.* «Элементы математической химии» — Полн. собр. соч. 1-т., М—Л., 1950 й.

[2] Чунки М. В. Ломоносовнинг ишлари у замон олимларига маълум эмас эди. Унинг бундай ишлари борлиги фақат 1905 йилда аниқланди.

ўзаро кимёвий реакцияга киришмайди. Улар фақат бир-биридан итарилади. Дальтон атомистик таълимотга таяниб, кимёнинг асосий қонунларини изоҳлаб берди. У кимёвий элемент тушунчасига аниқ таъриф берди: «кимёвий элемент бир хил хоссалар билан тавсифланадиган атомлар туридир». Бундан ташқари, у «атом масса» (яъни атомнинг нисбий массаси) тушунчасини киритди, водороднинг атом массасини шартли равишда бирга тенг деб қабул қилди.

Дальтон таълимотида камчиликлар борлиги ўша вақтдаёқ маълум бўлди. Дальтон таълимоти оддий моддаларнинг молекулалари бўлишини инкор қилди. М. В. Ломоносов таълимоти бир хил хоссали атомларнинг ҳам ўзаро бирика олишига йўл қўяр эди. Ундан ташқари Дальтон мураккаб моддаларнинг тузилишини талқин қилишда хатога йўл қўйиб, бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг фақат биргина атоми билан бирикади, деб фараз қилди. Шунга асосланиб, Дальтон сув формуласини (ҳозирги замон белгилари билан алмаштирсак) HO, аммиакникини NH, этиленникини CH шаклида ифодалади. Дальтон атом масса тушунчаси билан «эквивалент» тушунчаси орасидаги фарқни кўрмади. Шунинг учун баъзи элементларнинг атом массалари иккита қийматга тенг бўлиб чиқди. Масалан, аммиакда бир масса қисм водородга $4\frac{2}{3}$ масса қисм азот тўғри келади, азот(II)- оксидда эса 8 масса қисм кислородга 7 масса қисм азот тўғри келади. Агар аммиак таркибига асосланиб, азотнинг атом массасини $4\frac{2}{3}$ деб қабул қилинса, азот(II)- оксиднинг мураккаб атомида азотнинг $1\frac{1}{2}$ атоми кислороднинг 1 атоми билан бириккан бўлиши керак. Демак, атом бўлиниши мумкин, деб фараз қилишга тўғри келади, бу эса атом бўлинмайди, деган фикрга зиддир. Шундай қилиб, Дальтон таълимоти боши берк кўчага кириб қолди. Ўша вақтда атом массаларни тўғри аниқлаш учун бирор янги ҳодиса кашф этилиши зарур эди.

Ҳозир замонавий атом-молекуляр таълимотни қуйидагича баён қилиш мумкин:

1. *Модданинг кимёвий жиҳатдан бўлинмайдиган энг кичик заррачаси — атом деб аталади.* Бир турдаги атомлар **«кимёвий элемент» дейилади.**

2. Табиатдаги моддаларнинг турли-туманлиги кимёвий элементлар атомларининг ўзаро турлича бирикиши билан изоҳланади.

3. Атомлар ўзаро бирикиб молекулалар ҳосил қила олади. Молекула — айни модда таркибини ва кимёвий хоссаларини ифодаловчи энг кичик заррачадир. Молекулаларнинг ўзаро жипслашиши натижасида «молекуляр тузилишли» моддалар ҳосил бўлади. Бу моддаларда молекулалараро тортишув кучлари молекула таркибидаги атомлараро тортишув кучларидан кичик бўлганлиги сабабли, молекуляр тузилишли моддалар паст температурада суюқланади ва қайнайди.

4. Атомлар ўзаро бирикиши натижасида атомлар тузилишига эга бўлган моддалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Бу моддалар кўп миқдордаги батартиб ўрнашган атомлардан иборат бўлиб, уларни «атом тузилишли» моддалар деб аталади. Улар (масалан, олмос ва бошқалар) юқори температураларда суюқланади.

5. Моддалар ўз таркиби жиҳатидан оддий ва мураккаб бўлиши мумкин.

6. Молекула ва атом узлуксиз ҳаракатда бўлади.

7. Кимёвий реакция вақтида ўзаро таъсирлашувчи моддалар таркибидаги атомлар қайта гуруҳланиши натижасида янги маҳсулотлар ҳосил бўлади.

8. Атом кимёвий элементнинг энг кичик заррачаси бўлиб, шу элементнинг барча кимёвий хоссаларини ўзида мужассам қилади.

I.4. Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни

Француз олими Гей-Люссак (1778—1850) таърифлаган ҳажмий нисбатлар қонуни атом массалар ҳақидаги масалани ечишга катта ёрдам берди. Бу қонун қуйидагича таърифланади: *кимёвий реакцияга киришувчи газларнинг ҳажмлари ўзаро ва реакция натижасида ҳосил бўладиган газларнинг ҳажмлари билан оддий бутун сонлар нисбати каби нисбатида бўлади.* Масалан, 2 ҳажм водород 1 ҳажм кислород билан юқори температурада реакцияга киришганда 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлади. Албатта, бундай реакцияда иштирок этган газларнинг ҳажмлари бир хил босим ва бир хил температурада ўлчанилиши лозим.

Швед олими Берцелиус Гей-Люссак қонунига асосланиб, бир хил температура ва бир хил босимда баравар ҳажмда олинган барча оддий газларнинг молекулалари

эмас, атомлар сони ўзаро тенг бўлади деган нотўғри хулосага келди. Берцелиуснинг бу фикри тўғри бўлганда эди, 2 ҳажм водород 1 ҳажм кислород билан реакцияга киришганда 1 ҳажм сув буғи ҳосил бўлиши керак эди. Ваҳоланки, тажрибада 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлди. Берцелиус 1 ҳажм кислород 1 ҳажм водородга қараганда 16 марта оғирлигига асосланиб, кислороднинг атом массасини 16 деб топди. Бундан ташқари, 1 ҳажм кислород билан 2 ҳажм водород реакцияга киришишидан фойдаланиб, сувнинг формуласи H_2O эканлигини аниқлади, лекин нима учун 1 ҳажм кислород 2 ҳажм водород билан реакцияга киришганида 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлишини тушунтира олмади. Буни Авогадро гипотезасигина изоҳлай олди.

Италиялик олим Амедео Авогадро (1776—1856) ҳажмий нисбатлар қонунини тушунтириш учун 1811 йилда қуйидаги гипотезани яратди: *бир хил шароитда (бир хил температура ва бир хил босимда) ва баравар ҳажмда олинган турли газларнинг молекулалари сони ўзаро тенг бўлади.* Оддий газларнинг молекулалари бир неча атомдан иборат бўлиши мумкин. Авогадронинг бу гипотезаси хилма-хил фактлар билан тасдиқланди ва 1860 йилдан бошлаб Авогадро қонуни деб тан олинди.

Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни Авогадро қонуни асосида жуда қулай изоҳланади. Масалан, 2 ҳажм водород ва 1 ҳажм кислород ўзаро бирикиб, 2 ҳажм сув буғи ҳосил қилишини қуйидагича изоҳлаш мумкин: кислород ва водороднинг ҳар қайси молекуласи икки атомдан иборат; водороднинг икки молекуласи кислороднинг битта молекуласи билан бирикиб, бир молекула сув ҳосил қилади; кислороднинг иккинчи атоми қолган иккита водород атоми билан бирикиб, яна бир молекула сув ҳосил қилади; шундай қилиб,

$$2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$$

реакцияси содир бўлади.

Авогадродан мустақил равишда Ампер ҳам Авогадро хулосасига ўхшаш хулосага келди. Ампер ўз гипотезасини қуйидагича таърифлади: бир хил шароитда молекулалар орасидаги масофа ҳамма газларда ҳам бир хилдир.

Авогадро қонунидан учта хулоса келиб чиқади:

1) *оддий газларнинг (кислород, водород, азот, хлор) молекулалари икки атомдан иборат;*

2) *нормал шароитда бир моль миқдордаги газ 22,4 л ҳажмни эгаллайди;*

3) *бир хил шароитда баравар ҳажмда олинган икки газ массалари орасидаги нисбат шу газларнинг молекуляр массалари орасидаги нисбатга тенг.*

Авогадро қонуни ҳозирги замон кимёсининг асосий қонунларидан биридир.

Оддий газ молекулаларининг нечта атомдан иборатлиги XIX асрнинг иккинчи ярмига бориб аниқланди. Буни ҳал қилиш учун иссиқликнинг кинетик назариясидан фойдаланилди. Газнинг ўзгармас босимдаги иссиқлик сиғимини C_p, ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сиғимини C_v билан белгиласак, $C_p:C_v$ нисбатлар қиймати газ молекуласи неча атомдан иборат эканлигига боғлиқ бўлади. Бир атомли газ учун $C_p:C_v$ нисбати 1,67 га тенг; молекуласи икки атомли газ учун $C_p:C_v=1{,}41$, уч атомли газ учун $C_p:C_v=1{,}33$ бўлади. Масалан, азот учун $C_p:C_v$ нисбати 1,41 га тенг, демак, азот молекуласи икки атомлидир.

I.5. Молекуляр таълимот ва кимёвий элемент

Атом-молекуляр таълимот XIX асрнинг ўрталарида ҳамма олимлар томонидан эътироф этилди ва атом, молекула ҳамда элемент тушунчаларига қуйидагича таъриф берилди:

Кимёвий усул билан бошқа бир оддий моддага айлана олмайдиган оддий модда элемент деб аталади ёки элемент — маълум хоссаларга эга бўлган атомлар туридир.

Атом оддий ва мураккаб моддалар молекуласи таркибига кирувчи кимёвий элементнинг энг кичик заррачасидир.

Молекула модданинг мустақил мавжуд бўла оладиган ва моддaнинг кимёвий хоссаларига эга бўлган энг кичик заррачасидир.

Атомларнинг ҳақиқий массалари жуда кичик. Масалан, водород атомининг массаси $1{,}67\cdot10^{-24}$ г. Шу сабабли амалда нисбий атом массалардан фойдаланилади. 1961 йилдан бошлаб массанинг атом бирлиги (м.а.б.) сифатида углерод изотопи ^{12}C нинг атом массасининг 1/12 қисми қабул қилинган. Элемент атом массаси деганда шу элемент атомининг атом масса бирлиги билан ифодаланган нисбий массаси тушунилади.

Оддий моддалар молекуласи бир хил элементнинг атомларидан (H_2, O_2, N_2), мураккаб модданинг молекуласи эса икки ёки бир неча хил элементнинг атомларидан (масалан, сув H_2O водород ва кислород атомларидан) таркиб топган бўлади.

Муайян кимёвий элемент атомларининг икки ёки бир неча хил оддий модда ҳосил қилиш ҳодисаси *аллотропия* дейилади; бу оддий моддаларнинг ҳар бири *аллотропик шакл кўриниши ёки модификацияси* деб аталади.

Оқ ва қизил фосфор сиртдан қараганда турли моддаларга ўхшаб кўринса-да аслида бир хил атомлардан тузилган. Булар фосфорнинг аллотропик шакл ўзгаришидир. Худди шунингдек, кислород билан озон кислороднинг турли модификацияларидир.

Кимёвий элемент ҳақида тушунча. Машҳур олим Роберт Бойль давридаёқ мураккаб моддаларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган, лекин ўзи янада оддийроқ моддаларга парчалана олмайдиган оддий модда к и м ё в и й э л е м е н т деб аталган эди. Бу таърифга Дальтон атомистикаси ҳеч қандай қўшимча кирита олмади. Лекин М. В. Ломоносов ва Д. И. Менделеев «элемент» тушунчаси билан «оддий модда» тушунчаси орасидаги фарқни биринчи бўлиб аниқ кўрсата олдилар. Д. И. Менделеевнинг айтишича: «Элемент деганда, оддий ва мураккаб моддаларни ташкил этган ва уларга маълум физик ҳамда кимёвий хоссалар мажмуини бера олган моддий таркибий қисмларни тушунмоқ керак. Агар оддий моддани молекула деб тушуниш ўринли бўлса, элементни атом деб тушунмоқ тўғри бўлади. Углерод — элемент, лекин кўмир, графит ва олмос оддий моддалардир» (Mendeleef D. I. Annalen der Chemie und Phavmacie, 1872, II Heft, 133-бет). Демак, Д. И. Менделеевнинг таърифича «кимёвий элемент — оддий ва мураккаб моддалар таркибига кирадиган ва маълум атом массага эга бўлган атомлар туридир».

Изотоплар кашф этилганидан кейин, юқоридаги таърифни қайта кўриб чиқишга тўғри келди. Атом массаларини қайта қараб чиқиш юзасидан 1923 йилда ташкил этилган халқаро комиссия қарорига мувофиқ «к и м ё в и й э л е м е н т — б и р х и л я д р о з а р я д и г а э г а бўлган атомлар тури» деб таърифланди.

Модданинг бир *моль* миқдорида бўлган заррачалар сони *Авогадро сони* деб аталади ва N_A билан белгиланади. Авогадро сони физика ва кимё фанларидаги универсал, яъни модда табиатига боғлиқ бўлмаган доимийликлардан (константалардан) бири ҳисобланади. Унинг қиймати $N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$ га тенг. Авогадро сонини тажрибада аниқлаш учун 60 дан ортиқ усул мавжуд. Авогадро сонидан фойдаланиб, ҳар қандай элемент атомининг абсолют массасини ҳисоблай оламиз:

$$m = \frac{A}{N_A} \qquad (I.3)$$

бу ерда: m — бир атомнинг массаси, A — айни элементнинг нисбий атом массаси. Оддий моддалар атомлари зич жойлашган шарлар каби тузилишга эга деб фараз қилинганида бир атомнинг радиуси:

$$V = \sqrt[3]{0{,}7405\left(\frac{V_m}{N_A}\right)\frac{3}{4\pi}} \qquad (I.4)$$

формула билан ҳисобланади, бу формулада 0,7405 рақамнинг келтирилиши сабаби шундаки, шарлар зич жойлашганида уларнинг ўзи эгаллаган ҳажми умумий ҳажмнинг 74,05% ни ташкил Атом радиусининг тақрибий қийматини ҳисоблаш учун

$$V = \frac{1}{2}\cdot\sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} \qquad (I.5)$$

формуладан фойдаланиш мумкин (бу ерда: V_m бир моль модданинг ҳажми).

Модда миқдори айни модданинг моль сони билан ифодаланади. Масалан, 36 г сувдаги «модда миқдори» $= \frac{36\ г}{18\ г\cdot моль^{-1}} = 2$ мольдир.

I.6. Идеал газ қонунлари

1860 йилда Германиянинг Карлсруэ шаҳрида чақирилган кимёгарларнинг Халқаро съездида «атом», «молекула» ва «эквивалент» тушунчаларига аниқ таъриф берилди. Шундан кейин атом ва молекула тушунчалари асосида атом-молекуляр таълимот яратилди. Газ ҳолатидаги моддани тавсифлаш фақат эквивалентлар қонуни билан чекланмайди; Авогадро, Шарль, Гей-Люссак ва Бойль-Мариотт қонунларига ҳам бўйсунади. Авогадро қонуни: **ўзгармас босим ва ўзгармас температурада ҳамма газларнинг баравар ҳажмида бир хил миқдорда молекулалар (ёки газнинг моль миқдорлари) бўлади.** Бинобарин, ҳар қандай газнинг ҳажми унинг моль сонларига пропорционалдир:

$$v = (\text{const}\cdot n)_{P,T} \quad \text{ёки} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \qquad (I.6)$$

бунда: n_1 ва n_2 — газнинг V_1 ва V_2 ҳажмлардаги моль сонлари, P, T индекслари шу физик катталиклар доимий қолган ҳолатини англатади.

Шарль — Гей-Люссак қонунига мувофиқ:

а) ўзгармас босимда ўзгармас газ массасининг ҳажми газнинг абсолют температурасига пропорционал бўлади:

$$V = (\text{const} \cdot T)_{p,m} \quad \text{ёки} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (I.7)$$

бу ерда: T=273,15+t°; уни даражанинг Кельвин шкаласи дейилади (*K* ҳарфи билан ёзилади).

б) ўзгармас ҳажмда ўзгармас газ массасининг босими газнинг абсолют температурасига пропорционал бўлади:

$$P = (\text{const} \cdot T)_{V,m} \quad \text{ёки} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (I.8)$$

Газнинг босими, ҳажми ва температураси орасидаги боғланиш идеал газнинг ҳолат тенгламаси ёки *Клапейрон тенгламаси* (I.9) билан ифодаланади:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \qquad (I.9)$$

Физикада газнинг нормал ҳолати деб, унинг T=273,15 K ва *P*=101,325 кПа босимдаги ҳолати қабул қилинган.

Газнинг ҳажмини нормал шароитга келтириш учун (I.9) формуладан келиб чиқадиган тенгламадан фойдаланилади:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot 1 \cdot 273,15}{P_0 T} \qquad (I.10)$$

Бу формулада *V* газнинг тажриба шароитидаги босим *P* ва температура *T* (273,15+*t*° даги) ҳажми. Юқорида келтирилган (I.9) тенгламанинг чап томони бир моль газга тааллуқли бўлиб, ўнг томони эса газнинг массасига боғлиқ бўлади. Ҳақиқатан ҳам, *P* = 101,325 кПа, *T*=273,15 K да $V_0 = 22,414 \cdot 10^{-3}$ м³ (ёки 22,4 л) бўлади. Бу ҳажм газнинг моляр ҳажми (баъзан $V_м$ кўринишда белгиланади) деб аталади. Тенглама (I.9) нинг чап томонини $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ ни R ҳарфи билан белгилаймиз. У ҳолда бир моль идеал газ учун:

$$PV = RT \qquad (I.11)$$

n моль газ учун $PV = nRT$ ёки $PV = \frac{m}{M} RT$ га эга бўламиз.

Бу тенглама *Клапейрон-Менделеев тенгламаси* номи билан юритилади (бу ерда: *m*—газнинг массаси, *M* — унинг молекуляр массаси. *m*:*M*=*n*—моль сони). Бу тенгламадаги *R*—

газнинг универсал доимийси деб аталади. Унинг қийматини ҳисоблаш қийин эмас.

1) 1 *моль* газ стандарт шароитда (273,15 К ва 1 атм, босимда) 22,4 л ҳажмни эгаллашидан фойдаланиб, R нинг қийматини ҳисоблаймиз:

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{273,15} = \frac{1\text{атм} \cdot 22,4\text{л}}{1\text{моль} \cdot 273,15\text{K}} = 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1}$$

2) 1 атмосфера — Ернинг тортиш кучи тезланиши g=980,67 см·с$^{-2}$ бўлган жойидаги 76 *см* симоб устуни босимига тенг, яъни:

1 атм=0,76 м·13,595·10^3 кг·м$^{-3}$·980,67 м·с$^{-2}$=101325 кг·м$^{-1}$с$^{-2}$= = 101325 Н·м$^{-2}$=101,325 кПа.

Бинобарин, $R = \frac{P_0 V_0}{273,15} = \frac{101325\text{Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 22,414 \cdot 10^3 \text{м}^3}{1\text{моль} \cdot 273,15\text{K}}$ =8,3144 Н·м· ·моль$^{-1}$·К$^{-1}$=8,3144 Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ бўлади.

Энди «идеал» газ учун таъриф берамиз: **ҳар қандай босим ва ҳар қандай температурада Клапейрон-Менделеев тенгламасига бўйсунадиган газ идеал газ деб аталади.**

Универсал газ доимийлигининг физик маъноси: R нинг қиймати ўзгармас босимда 1 *моль* газ 1° иситилганида унинг кенгайиши учун бажарадиган ишга тенгдир. Фараз қилайлик, температураси T бўлган 1 моль газ P босимда (T—1) температурага қадар иситилсин. У ҳолда газнинг дастлабки ва охирги ҳолатлари учун Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$P \cdot V_1 = RT; \; PV_2 = R(T+1)$$

агар PV_2 дан PV_1 ни айириб ташласак,

$$PV_2 - PV_1 = R(T+1) - RT = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta v = R$$

келиб чиқади.

$P \cdot \Delta v$ (ва бинобарин R) — 1 *моль* газнинг ўзгармас босимда 1° иситилганида кенгайиши учун бажарадиган ишини кўрсатади. Яна шуни айтиб ўтамизки, агар газ сув устида йиғилса, $V_0 = \frac{273,15 \cdot P \cdot V}{P_0 \cdot T}$ тенглама ёрдамида V_0 ни ҳисоблаш учун сув буғининг айни температурадаги босими (h) ни ҳисобга олиш керак. Масалан, сув устида йиғилган газнинг босими, атмосфера босими B дан сув буғининг айни температурадаги буғ босими h ни айириб ташланган қийматига тенгдир.

$$P = B - h$$

бу ерда: B — атмосфера босими, h — сув буғининг айни температурадаги босими. Умуман, газлар аралашмасининг босими ҳақида Дальтоннинг парциал қонуни мавжуд. Бу қонун қуйидагича таърифланади: *бир-бирига кимёвий таъсир кўрсатмайдиган газлар аралашмасининг босими аралашмадаги айрим газларнинг парциал босимлари йиғиндисига тенг:*

$$P=P_1+P_2+P_3+... \qquad (I.12)$$

Бу ерда: P умумий босим, P_1, P_2, P_3 ва ҳоказо аралашмадаги айрим газларнинг парциал босимлари.

Мисол. 26°С да сув устида 250 мл H_2 йиғилган. Сув устидаги босим 98,7 кПа. Сув буғининг шу температурадаги босими 3,4 кПа. Водороднинг нормал шароитдаги ҳажми ва унинг массаси топилсин.

Ечиш. Парциал босимлар қонунига мувофиқ водороднинг босими:

$$98,7-3,4=95,3 \text{ кПа}.$$

Унинг нормал шароитидаги ҳажми V_0:

$$V_0=\frac{P\cdot V\cdot 273,15}{P_0\cdot 299}=\frac{95,3\cdot 250\cdot 273,15}{101,325\cdot 299}=214,806 \text{ мл}$$

Нормал шароитда 1 моль H_2 2,016 г бўлади. 215 мл H_2 эса m гр бўлади:

$$m=\frac{2,016\cdot 214,806}{22414}=0,019 \text{ г } H_2$$

I.7. Газсимон моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш

Газсимон моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш Авогадро қонунидан келиб чиқадиган иккинчи ва учинчи хулосага асосланади.

I. Авогадро қонунининг иккинчи хулосасига мувофиқ, бир моль газ нормал шароитда 22,4 л ҳажмни эгаллайди. Агар биз маълум ҳажмдаги газнинг маълум температура ва маълум босимда неча грамм келишини билсак, унинг молекуляр массасини ҳисоблаб чиқара оламиз. Бунинг учун аввал Клапейрон-Менделеев тенгламасидан фойдаланиб, газнинг нормал шароитдаги ҳажмини ҳисоблаймиз:

$$V_0=\frac{P\cdot V\cdot 273,2}{P_0\cdot T} \qquad (I.12)$$

(P — газнинг T K даги босими, V_0—газнинг нормал шароитидаги ҳажми, V—газнинг босими P ва температураси T бўлгандаги ҳажми), V_0 ни топганимиздан кейин қуйидагича пропорция тузамиз: агар V_0 л газ g грамм бўлса, 22,4 л газ M грамм бўлади:

$$M = \frac{22{,}4 \cdot g}{V_0} \qquad (I.13)$$

Маълум ҳажмдаги газнинг массасини аниқлаш учун махсус газ пикнометрларидан фойдаланилади.

II. Авогадро қонунининг учинчи хулосасига мувофиқ тенг ҳажмда олинган икки хил газнинг массаси қандай нисбатда бўлса, уларнинг молекуляр массаси ҳам худди шундай нисбатда бўлади.

Масалан, ҳажми 1 л бўлган икки хил газ олайлик. Олинган ҳар қайси газда N тадан молекула бўлсин. Биринчи газнинг массасини g_1 билан, иккинчи газнинг массасини g_2 билан, молекуляр массасини M_1 ва M_2 билан белгилаймиз. 1 литр газнинг массаси ундаги молекулалар массасининг йиғиндисига тенг бўлгани учун:

$$g_1 = M_1 \cdot N;\ g_2 = M_2 \cdot N$$

бўлади. Биринчи тенгликни иккинчисига бўлсак,

$$g_1 : g_2 = M_1 : M_2$$

келиб чиқади.

Маълум ҳажмда олинган бирор газ массасининг худди шу температура ва шу босимда, худди шундай ҳажмда олинган бошқа газ массасига нисбати биринчи газнинг иккинчи газга нисбатан зичлиги деб аталади. Масалан, 1 л карбонат ангидрид 1,98 г, шундай шароитда 1 л водород 0,09 граммга тенг. Шу сабабли карбонат ангидриднинг водородга нисбатан зичлиги 1,98:0,09=22 га тенг бўлади.

Газ зичлигини D ҳарфи билан белгилаб, $g_1 : g_2 = D$ бўлгани учун $M_1 : M_2 = D$ кўринишида кўчириб ёзамиз, бундан:

$$M_1 = D \cdot M_2 \qquad (I.14)$$

келиб чиқади. Демак, бирор газнинг молекуляр массаси, шу газнинг иккинчи бир газга нисбатан зичлигини иккинчи газ молекуляр массасига кўпайтмасига тенг.

Кўпинча, турли газларнинг зичлиги водородга нисбатан аниқланади. Водороднинг молекуляр массаси 2,016 га

тенг бўлгани учун моддаларнинг молекуляр массаларини ҳисоблаш формуласи:

$$M=2{,}016\cdot D_{H_2}$$

кўринишда ёзилади (бу ерда, D_{H_2} газнинг водородга нисбатан зичлиги).

Газнинг молекуляр массаси унинг ҳавога нисбатан зичлигига қараб ҳам топилади. Ҳаво гарчи бир қанча газлар аралашмасидан иборат бўлса ҳам, унинг таркиби доимий бўлгани учун ўртача молекуляр массаси ҳам доимий бўлиб, 29 г·моль $^{-1}$ га тенг.

Текшириладиган газнинг ҳавога нисбатан зичлигини D_x билан белгиласак, молекуляр массасини ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формулага эга бўламиз:

$$M=29\cdot D_x \qquad \text{(I.15)}$$

Бу усулнинг асосий қийинчилиги газнинг нисбий зичлигини топишдир. Молекуляр массани топишнинг яна бир неча усуллари бор:

а) **газнинг молекуляр массасини диффузия тезлиги асосида топиш.** Грэм қонунига мувофиқ ўзгармас температура ва ўзгармас босимда газ молекулаларининг ўртача тезлиги газ зичлигининг квадрат илдизига тескари пропорционал бўлади. Шу билан бирга, (I.14) дан кўринишича, газлар зичлиги билан улар молекуляр массалари нисбати маълум боғланишга эга.

Амалда Грэм қонуни, газларнинг капилляр тешиклардан ўтиш тезлигини аниқлаш орқали газларнинг молекуляр массасини топишда ҳозиргача қўлланилиб келади. Агар икки хил газнинг зичлигини D_1 ва D_2, молекуляр массасини M_1 ва M_2, молекулаларининг тезлигини U_1 ва U_2 билан белгиласак, ўзгармас температура ва ўзгармас босим учун қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\frac{U_1}{U_2}=\sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \text{ ёки } \frac{U_1}{U_2}=\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \qquad \text{(I.16)}$$

Агар иккала газнинг тенг ҳажмдаги миқдорини бирор кичик тешикдан чиқарсак, уларнинг бир хил босим остида тешикдан ўтиб кетиш вақтлари газ молекулаларининг тезлигига тескари пропорционал бўлади:

$$t_1:t_2=U_2:U_1 \qquad \text{(I.17)}$$

ёки $\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$: бундан, $M_2 = M_1 \frac{t_2^2}{t_1^2}$ (I.17) келиб чиқади.

Бу тенгламадан фойдаланиб, газларнинг молекуляр массасини аниқлаш усули топилган (эффузиометрия). Бунинг учун молекуляр массаси маълум газ билан молекуляр массаси номаълум газ тенг ҳажмда олиниб, уларнинг ҳар қайсиси бир хил капилляр тешикдан ўтиш вақти аниқланиб, юқоридаги формулага кўра номаълум газнинг молекуляр массаси топилади. Масалан, 1910 йилда Дебъерн ўз ихтиёридаги 1 мм³ радоннинг молекуляр массасини эффузиометрик усулда аниқлади.

б) В. Мейер усули. Таркибий қисмларга ажралмай қайнайдиган суюқликларнинг молекуляр массасини аниқлаш учун В. Мейер усулидан фойдаланамиз. Бунда модда буғлари резервуардан ҳавонинг бир қисмини сиқиб чиқаради, сиқиб чиқарилган ҳавонинг ҳажми модда буғининг ҳажмига тенг бўлади. Ҳайдаб чиқарилган ҳаво цилиндрга ёки бюреткага сув устида йиғилади. Ҳисоблаш Клапейрон-Менделеев тенгламаси: $PV = \frac{g}{M} R \cdot T$ ёрдамида олиб борилади. P ўрнига $(B—h)$ қўйилади:

$$(B-h) \cdot V = \frac{g}{M} RT \text{ ёки } M = \frac{q \cdot R \cdot T}{(B-h)} \qquad \text{(I.18)}$$

Бу ерда, g — суюқликнинг (суюқлик махсус шиша шарчада олинади) массаси, V — модда буғлари сиқиб чиқарган ҳавонинг ҳажми; T — ҳаво йиғилган идишдаги температура; B — атмосфера босими; h — айни температурадаги сув буғи босими.

Мисол: 0,4115 г суюқлик буғланиб, 86,4 мл ҳавони ҳайдаб чиқарган. Ҳаво йиғилган цилиндрдаги температура 28,30° С га, атмосфера босими 750,2 мм симоб устунига, худди шу температурада сув буғи босими 1,9 мм симоб устунига тенг бўлган ҳолда суюқликнинг молекуляр массаси топилсин.

Ечиш. (I.18) формуладан фойдаланамиз:

$$M = \frac{0{,}4115 \cdot 0{,}082\ 301{,}3 \cdot 760}{(750{,}2-1{,}9) \cdot 0{,}0864} = 119{,}5$$

I.8. Атом массасини аниқлаш

1. Атомлардан иборат бўлган газ ҳолдаги элементнинг атом массаси унинг молекуляр массасига тенг бўлади.

2. Водород, кислород, азот каби оддий газларнинг молекулалари икки атомдан таркиб топганлиги учун, уларнинг тақрибий атом массаси молекуляр массасининг ярмига тенг бўлади:

3. Қаттиқ ҳолдаги элементларнинг тақрибий атом массаларини аниқлашда Дюлонг-Пти қоидасидан фойдаланамиз. Дюлонг-Пти қоидаси қуйидагича таърифланади: *элемент атом массасининг шу элемент солиштирма иссиқлик сиғимига кўпайтмаси ўзгармас миқдор бўлиб, тахминан 26 Ж га тенгдир:* $A \cdot C \cong 26$Ж.

1 г моддани 1° С иситиш учун керак бўладиган иссиқлик миқдори шу модданинг солиштирма иссиқлик сиғими дейилади. 1 моль оддий моддани 1°С иситиш учун одатда 26 Ж иссиқлик керак бўлади. Шунинг учун 26 Ж ни элементнинг атом иссиқлик сиғими дейилади.

Дюлонг-Пти қоидаси асосида элементнинг массасин топиш мумкин: *элементнинг иссиқлик сиғими аниқлангани дан кейин, бу сонга 26 ни бўлсак, элементнинг тақрибий атом массаси келиб чиқади:*

$$A = \frac{26}{C} \qquad (1.19)$$

Бу қоидадан фойдаланиб Реньо 1840—1841 йилларда висмут, кумуш ва бошқа бир неча элементларнинг атом массасини аниқлади. Бу элементлар учун Реньо топган қийматлар ҳозирги пайтда қабул қилинган қийматларга жуда яқин туради.

Кўпчилик элементларнинг атом иссиқлик сиғими 26 Ж га яқин бўлади, лекин I.1-жадвалда келтирилган элементларнинг атом иссиқлик сиғими 26 Ж дан анча фарқ қилади.

I.1-жадвал

Баъзи элементларнинг атом иссиқлик сиғимлари

Элемент символи	H	Be	B	C	O	F	Si	P	S	Бошқа элементлар учун
Атом иссиқлик сиғими	9,6	15,1	13,3	7,6	16,7	20,8	16,9	22,7	22,7	26

4. Элементларнинг атом массаларини изоморфизм қоидаси асосида аниқлаш. 1818 йилда Эйльхорд Митчерлих (1794—1863) формулалари бир-бирига ўхшаш моддалар бир хил шаклда кристалланиши қоидасини топди. Бу қоида кейинчалик изоморфизм қонуни номи билан юритилди: бу қонун қуйидагича таърифланади: *агар бир хил сондаги миқдорий нисбатдаги атомлар бир-бири билан бир тарзда бирикса, таркибий қисмлари қандай элементлардан иборат бўлишидан қатъи назар, улар бир хил шаклдаги кристаллар ҳосил қилади.*

Масалан, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ ларнинг кристаллари ўзаро изоморфдир (яъни бир хил шаклдадир); Na_2HPO_4 ва Na_2HASO_4 лар ҳам ўзаро изоморф.

Митчерлих калий селенат кристалларининг шакли калий сульфат кристалларининг шаклига ўхшашлигига асосланиб селеннинг атом массасини топди. У калий сульфат молекуласида нечта атом бўлса, калий селенат молекуласида ҳам худди шунча атом бор, фақат бирида олтингугурт атоми бўлса, иккинчисида олтингугурт атоми ўрнида селен атоми бўлишини айтди. Митчерлих ўша замондаги анализ натижаларидан фойдаланди. 100 масса қисм калий сульфатда 44,83 масса қисм калий, 36,78 масса қисм кислород ва 18,39 масса олтингугурт борлиги аниқланди, худди шунча калий ва шунча кислород бўлиши учун 127,01 масса қисм калий селенат олиш керак. Демак, 127,01 масса қисм калий селенатда 44,83 масса қисм калий, 36,78 масса қисм кислород, 45,40 масса қисм селен бор. Бундан қуйидаги нисбат $\frac{A_S}{A_{Se}} = \frac{18,39}{45,40}$ (A_s — олтингугуртнинг атом массаси 32 бўлгани учун: $A_{Se} = \frac{32 \cdot 45,40}{18,39} = 79$ ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, Митчерлих селеннинг атом массасини ҳисоблаб топди. У топган қиймат селеннинг ҳозир қабул қилинган атом массаси (78,96) га жуда яқин. Бошқа бир неча элементнинг атом массалари ҳам Митчерлих усулида топилди.

5. 1858 йилда италиялик олим Станислао Канниццаро (1826—1910) таклиф қилган усул — атом массаларини аниқлашда энг самарали усул бўлиб чиқди. Бу усул қуйидаги қоидага асосланган: *кимёвий бирикманинг бир моль миқдорида унинг таркибига кирувчи бирор элемент миқдори ҳеч қачон бир моль атомдан кам бўлмайди.* Шунга асосланиб Канниццаро қуйидаги усулни таклиф қилди. Атом массаси аниқланадиган элементнинг газсимон ёки

осон буғланувчан бирикмаларидан мумкин қадар кўпроқ хили олиниб, уларнинг буғ зичлигини ўлчаш асосида молекуляр массалари топилади. Сўнгра ўша бирикмаларни анализ қилиб, текширилган бирикмалардан ҳар бирининг бир молида шу элементдан қанча масса қисм борлиги топилади. Шу йўл билан топилган сонларнинг энг кичиги изланаётган атом масса деб қабул қилинади.

Бу усулни углероднинг атом массасини аниқлаш мисолида тушунтириб берамиз. I.2-жадвалда углероднинг бир неча бирикмаларининг молекуляр массалари ва шу бирикмаларнинг ҳар қайсисида неча фоиз углерод борлиги кўрсатилган. Жадвалнинг охирги устунида ҳар бир бирикма молекуласидаги углероднинг фоиз таркибига қараб ҳисоблаб топилган миқдори кўрсатилган.

I.2-жадвал

Канниццаро усулида углероднинг атом массасини аниқлаш

Бирикма	Молекуляр массаси	Углерод миқдори, фоиз ҳисобида	Бир молидаги углерод миқдори
Карбонат ангидрид	44	27,27	12
Углерод(II)-оксид	28	42,86	12
Ацетилен	26	92,31	24
Углерод(IV)-сульфид	76	15,76	12
Бензол	78	92,31	72
Этил эфир	74	64,84	48
Ацетон	58	62,07	36
Нафталин	128	93,75	120

I.2-жадвалда келтирилган бирикмаларнинг бир молидаги углероднинг энг кичик масса миқдори 12 га тенг. Демак, углероднинг атом массаси 12 дан ортиқ (масалан, 24 ёки 36 га тенг) бўла олмайди. Акс ҳолда, карбонат ангидрид, углерод(II)-оксид ва углерод(IV)-сульфид молекулаларининг таркибига углерод атомининг касрли қисмлари кириши керак бўлар эди.

Юқорида келтирилган усулларнинг ҳаммасида ҳам элементнинг тақрибий атом массаси топилади. Элементнинг эквивалентини эса деярли аниқ топиш мумкин. Агар элементнинг тақрибий атом массаси ва эквиваленти маълум бўлса, унинг аниқ атом массасини ҳисоблаш қийин эмас,

чунки *элементнинг атом массаси ҳамма вақт шу элементнинг эквивалентига каррали миқдордир.*

Элемент атом массасининг аниқ қийматини топиш учун аввал элементнинг тақрибий атом массасини эквивалентига бўлиш йўли билан унинг валентлигини топиш керак. Валентлик ҳамма вақт бутун сон билан ифодаланади, шунга кўра, топилган сон бутун сонгача яхлитланади. Сўнгра эквивалентни валентликка кўпайтириш йўли билан атом массанинг аниқ қиймати топилади.

М и с о л . Индийнинг эквиваленти 38,25 га тенг, бу элементнинг солиштирма иссиқлик сиғими 0,22. Индийнинг аниқ атом массаси топилсин.

Е ч и ш . Аввал Дюлонг-Пти қоидасига асосланиб, индийнинг тақрибий атом массасини топамиз:

$$26:0,22=118,9$$

Сўнгра индийнинг тақрибий атом массасини эквивалентига бўлиш йўли билан унинг валентлигини топамиз:

$$118,9:38,25=3,1\approx3$$

Индийнинг эквивалентини валентлигига кўпайтириб, атом массасини топамиз:

$$38,25\cdot3=114,75$$

Демак, индийнинг атом массаси 114,75 га тенг экан.

6. Д. И. Менделеевнинг атом массасини аниқлаш усули. Элементнинг даврий системадаги ўрнидан фойдаланиб ҳам унинг атом массасини топиш мумкин. Масалан, даврий системада магнийнинг тўрт томонида Na, Al, Be, Ca элементлари жойлашган. Бу элементларнинг атом массаларини қўшиб тўртга бўлсак, магнийнинг тақрибий атом массаси келиб чиқади:

$$\frac{23+27+9+40}{4}=24,75$$

Бу сон магнийнинг атом массаси қийматига жуда яқин. Баъзан элементнинг ўнг ва чап томонидаги (ёки тепаси ва пастидаги) элементлар атом массаларидан фойдаланиб, номаълум элементнинг атом массасини ҳисоблаб топиш мумкин.

I.9. Атом ва молекулаларнинг реаллиги

Гарчи кимёгарларнинг 1860 йилда Германияда чақирилган халқаро съездида «атом», «молекула», «атом масса», «молекуляр масса», «кимёвий элемент» ва бошқа тушунчаларга аниқ таъриф берилиб, атом-молекуляр назариянинг тўғрилиги исботланган бўлсада, баъзи олимлар (чунончи, В. Оствальд) атом ва молекулаларнинг ҳақиқатан мавжудлигига шубҳа билдирдилар.

В. Оствальд ва унинг тарафдорлари «атом ва молекулалар фақат тушунча холос, ҳақиқатда улар йўқ» деган эдилар.

Перрен эса молекулаларнинг ҳақиқатан мавжудлигини тажриба йўли билан исботлаб берди. Перреннинг тажрибалари газларнинг кинетик назариясига асосланган. Маълумки, юқорига кўтарилган сари ҳаво босими камая боради. Агар баландлик h бўлса, бу баландликдаги босим билан ер юзасидаги босим орасида, газларнинг кинетик назариясига мувофиқ Лапласнинг гипсометрик қонуни номли қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$2{,}303RT\lg\frac{P_0}{P_1} = \mathrm{M}g h \qquad (I.20)$$

Бу ерда: P_0 — ҳавонинг ер сиртидаги босими, P_1 — ҳавонинг h баландликдаги босими, R — газ доимийси ($8{,}31\cdot10^7$ эрг·градус$^{-1}$·моль$^{-1}$), M_g —газнинг молекуляр массаси: T — абсолют температура.

Юқоридаги тенгламадан h ни топайлик:

$$h = \frac{2{,}303\cdot\mathrm{RT}}{\mathrm{M}g}\lg\frac{P_0}{P_1}$$

Бу формуладан фойдаланиб, қандай баландликда газнинг босими икки марта камайишини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бу ҳолда $\frac{P_0}{P_1} = 2$ бўлгани учун h қуйидагича ҳисобланади:

$$h = \frac{2{,}303\mathrm{RT}}{\mathrm{M}g}\lg\frac{P_0}{P_1} = \frac{2{,}303\cdot8{,}31\cdot10^7\cdot300}{29\cdot981}\lg2 = 6\cdot10^5\,\text{см} = 6\ \text{км}$$

Демак, ҳаво босими 27°С да 6 км юқорига кўтарилгандан икки марта камаяди. Бу баландликни фақат ҳаво учун эмас, бошқа молекуляр массага эга бўлган газ учун ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

Перрен гипсометрик қонунини аниқ молекуляр массага эга бўлган заррачалар мисолида синаб кўришни ўз олдига мақсад қилиб қўйди. Перрен Африкада ўсадиган гуммигут дарахти ширасидан чирк тайёрлаб, ундан махсус центрифуга ёрдамида шарчалар ҳосил қилди. Гуммигутдан ясалган шарчаларни сув билан спирт аралашмасига солиб, лойқа эритма тайёрлади. Лойқа эритмада чўкмай қоладиган шарчалар радиуслари тахминан $2{,}1\cdot10^{-5}$ см эди. Шарнинг радиуси ва зичлиги маълум бўлганидан кейин унинг массасини ҳисоблаш қийин эмас*. Демак, Перрен тайёрлаган ҳар бир шарчанинг массаси $7{,}22\cdot10^{-12}$ грамм экан. Таркибида бир қанча шарчалар бўлган лойқа эритмани Перрен ингичка шиша цилиндрга солди. Бу вақтда кўпчилик шарчалар идиш тубига чўкди, лекин чўкма устида қолган шарчалар, суюқлик ичида маълум тартибда тақсимланди. Перрен чўкма устидаги лойқани микроскоп ёрдамида кузатиб, шарчаларнинг тақсимланиши ҳавода баландлик ортиши билан газ босимининг камайишига ўхшашлигини аниқлади. Газ босими ҳажм бирлигида заррачалар сонига тўғри пропорционал бўлганлиги сабабли Перрен босимни ўлчаш ўрнига ҳажм бирлигидаги шарчалар сонини ўлчаш мумкин деб қабул қилди. Перрен микроскоп ёрдамида шарчаларнинг ҳажм бирлигидаги сони $1{,}1\cdot10^{-2}$ см баландликда 100:12 марта камайишини топди. Унинг тажрибаларида топилган натижалар гипсометрик қонун асосида ҳисоблаб чиқарилди. Дарҳақиқат, моддaнинг молекуляр массаси $M=N\cdot m$ (бу ерда, N — Авогадро сони, унинг ҳозирги вақтда қабул қилинган қиймати $6{,}022\cdot10^{23}$ га тенг, m — ҳар бир заррачанинг массаси). Шунинг учун гипсометрик қонун формуласига Перрен тажрибасидан олинган қийматларни қўйсак, қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$N=\frac{2{,}303\cdot RT}{mgh}\lg\frac{100}{12}=\frac{2{,}303\cdot8{,}31\cdot10^{7}\cdot293\cdot\lg\frac{100}{12}}{7{,}22\cdot10^{-12}\cdot1{,}1\cdot10^{-2}}=6{,}5\cdot10^{23}$$

Перрен тажрибалари ҳаммани қаноатлантирди. Ҳатто, В. Оствальднинг ўзи ҳам «атомистик фаразия илмий жиҳатдан асосланган назария даражасига кўтарилди» деб ай-

---

* $p=V\cdot d$, $V=\frac{4}{3}\pi\cdot V^3$ формулалар асосида қуйидаги тенгликни келтириб чиқарамиз: $P=V\cdot d=\frac{4}{3}\cdot3{,}14\cdot(2{,}1\cdot10^{-5})^3\cdot(1{,}19-1{,}00)\cdot981=7{,}22\cdot10^{-12}$ г, (бу ерда, 1,19 — модда зичлиги 1,00 — сув зичлиги).

тишга мажбур бўлди. Шундай қилиб атом ва молекулаларнинг реаллиги исботланди.

I.10. Савол ва топшириқлар

1. Жисм, модда ва материя, энергия, физик майдон тушунчаларига таъриф беринг.

2. Кимёнинг асосий қонунларини таърифланг.

3. Ностехиометрик моддалар мавжудлигини қандай изоҳлаш мумкин?

4. Атом-молекуляр таълимот ва «моль» тушунчасига таъриф беринг.

5. Модданинг молекуляр ва атом массаси қандай усуллар билан аниқланади?

6. Табиатда «идеал газ» йўқ. Шунга қарамасдан бу тушунча фанга киритилган. Уни қандай изоҳлайсиз?

7. Моддалар бир ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтганда заррачалар орасидаги масофа ўзгаради. Сабабини изоҳланг.

8. 0,65 г газ 21°С ва 202,650 кПа босимда 280 мл ҳажмни эгаллайди. Унинг молекуляр массасини ҳисоблаб чиқаринг.

9. Бир металлнинг иккита оксиди маълум: биринчи оксиднинг 1 грамини водород оқимида қиздирилганида 0,126 г сув ҳосил бўлган. Иккинчи оксид билан шу тажриба ўтказилганда 0,226 г сув ҳосил бўлган. Шу металлнинг эквивалентларини топинг.

10. 1 томчи сув (ҳажми 0,03 мл) даги молекулалар ва мольлар сонини ҳисобланг. Сувнинг зичлигини $\rho=1,0$ г·мл$^{-1}$ га тенг деб қабул қилинг.

II БОБ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ ҚОНУНИ ВА КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

II.1. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни

XVIII аср охирида 25 та элемент маълум бўлиб, XIX асрнинг биринчи чорагида яна 19 элемент кашф қилинди. Элементлар кашф қилиниши билан уларнинг атом массаси, физик ва кимёвий хоссалари ўрганиб борилди.

Бу текширишлар натижасида баъзи элементларнинг аввалдан маълум бўлган табиий гуруҳлари (масалан, ишқорий металлар, ишқорий-ер металлар, галогенлар)га ўхшаш элемент гуруҳлари шакллана борди. Элементлар ва уларнинг бирикмалари ҳақидаги маълумотлар кимёгарлар олдига барча элементларни гуруҳларга ажратиш (синфларга бўлиш) вазифасини қўйди. 1789 йилда А. Лавуазье кимёвий элементларнинг биринчи классификациясини яратди, у барча оддий моддаларни 4 гуруҳ (металлмаслар, металлар, кислота радикаллари ва «оксидлар»)га ажратди.

1812 йилда Берцелиус барча элементларни металлар ва металлмасларга ажратди. Бундай синфлаш унчалик аниқ бўлмасада, ҳалигача ўз кучини йўқотмай келмоқда.

1829 йилда Иоганн Вольфганг Деберейнер учта-учта элементдан иборат ўхшаш элементларнинг гуруҳларини тузди ва уларни *триадалар* деб атади. Ҳар қайси триадада ўртадаги элементнинг атом массаси икки четдаги элементларнинг атом массалари йиғиндисининг 2 га бўлинганига тенг. Ўша вақтда маълум бўлган элементлардан фақат еттита триада тузиш мумкин бўлди.

Д.И. Менделеевдан аввал олиб борилган ишларнинг ҳеч бирида кимёвий элементлар орасида ўзаро узвий боғланиш борлиги топилмади. Чуқур илмий башорат ва таққослашлар асосида Д. И. Менделеев 1869 йилда табиатнинг муҳим қонуни — кимёвий элементларнинг даврий қонунини таърифлади. Д. И. Менделеев таърифлаган даврий қонун ва унинг график ифодаси — даврий система ҳозирги замон кимё фанининг пойдевори бўлиб қолди.

Д. И. Менделеев кимёвий элементларнинг кўпчилик хоссалари шу элементларнинг атом массасига боғлиқ эканлигини аниқлади. У ўша замонда маълум бўлган барча элементларни уларнинг атом массалари ортиб бориши тартибида бир қаторга қўйганида элементларнинг хоссалари 7 та, 17 та ва 31 та элементдан кейин келадиган элементларда қайтарилишини, яъни даврийлик борлигини кўрди.

Д. И. Менделеев ўзи кашф этган даврий қонунни қуйидагича таърифлади: *оддий моддаларнинг (элементларнинг) хоссалари, шунингдек, элементлар бирикмаларининг шакл ва хоссалари элементларнинг атом массаларига даврий равишда боғлиқ бўлади.* Д. И. Менделеев даврий қонунни кашф этишда элементларнинг атом масса қийматларига, физик

ва кимёвий хоссаларига эътибор берди. У барча элементлар бўйсунадиган даврий қонунни тўлиқ намоён қилди ва баъзи элементлар (чунончи, бериллий, лантан, индий, титан, ванадий, эрбий, церий, уран, торий) нинг ўша вақтда қабул қилинган атом массаларини 1,5—2 марта ўзгартириш, баъзи элементларнинг (кобальт, теллур, аргоннинг) жойлашиш тартибини ўзгартириш лозимлигини ва ниҳоят 11 та элементнинг (франций, радий, актиний, скандий, галлий, германий, протактиний, полоний, технеций, рений, астат) кашф қилиниши кераклигини олдиндан айтиб берди. Улардан учта элемент (экабор, экаалюминий ва экасилиций)нинг барча кимёвий ва физик хоссаларини батафсил башорат қилди. 15 йил ичида бу уч элемент кашф қилиниб Д. И. Менделеевнинг башорати тасдиқланди. Юқоридаги учта элементга: экаалюминийга галлий, экаборга скандий ва экасилицийга германий номи берилди. Д. И. Менделеев ҳар қайси элементнинг ўзи тузган даврий системадаги тартиб рақами ниҳоятда катта аҳамиятга эга эканлигини кўрсатди.

Даврий қонун ва даврий система ҳозирга қадар босиб ўтган ривожланиш йўлини қуйидаги уч даврга бўлиш мумкин.

I давр. Д. И. Менделеев элементларни синфларга бўлишда уларнинг атом массаси қийматига ва кимёвий хоссаларига асосланиб даврий қонунни таърифлади.

II давр. Д. И. Менделеев элементнинг атом массаси эмас, балки унинг даврий системадаги тартиб рақами (атом рақами) ниҳоятда катта аҳамиятга эга эканлигини аниқ кўрсатиб берди. Кейинчалик бошқа олимлар (Мозли) олиб борган изланишлар буни тўғрилигини тасдиқлади.

III давр. Даврий қонун ва даврий система 1927 йилда яратилган квант механикаси асосида ривож топди. Бу давр мобайнида барча элементларнинг атомларида электронларнинг жойланиши аниқланиб, Д. И. Менделеев айтган «даврийликнинг» том маъноси намоён бўлди.

II. 2. Даврий система ва унинг тузилиши

Д. И. Менделеев даврий системанинг биринчи вариантини 1869 йилда тузди. Бу системада 63 та элемент бўлиб, улар 19 та горизонтал ва 6 та вертикал қаторга жойлаштирилган эди. Бу вариантда ўхшаш элементлар горизонтал қаторларга жойлашган бўлиб, 4 та элемент учун бўш жой қолдирилган эди. Д. И. Менделеев уларнинг мавжуд-

лигини, атом массаларини ва хоссаларини олдиндан айтиб берди. Бу вариант узун даврли вариант ҳисобланади.

1871 йилда Д. И. Менделеев яратган даврий системанинг иккинчи варианти эълон қилинди. Бу вариантда ўзаро ўхшаш элементлар вертикал қаторларга жойлашган. У 1 вариантнинг 90° га бурилган кўзгудаги акси эди. II вариант қисқа даврли вариант ҳисобланади. Унда 8 та вертикал, 10 та горизонтал қатор бор эди. Бу вариантга асосланиб Д. И. Менделеев урангача 11 та элементнинг ва урандан кейин бир неча элемент кашф этилишини башорат қилди. Д. И. Менделеев битта вертикал қаторга жойлашган ўхшаш элементларни группа деб, ҳар қайси ишқорий металлдан галогенгача бўлган элементлар қаторини давр деб атади.

Д. И. Менделеев дастлаб таклиф қилган даврий системага кейинчалик (унинг ўзи иштирокида ва у вафот этганидан кейин) бирмунча ўзгартиришлар киритилиб, даврий системанинг ҳозирги варианти тузилди. У еттита давр ва саккизта группадан иборат.

Ҳозир даврий системада 105 та элемент бор I, II, III даврларнинг ҳар бири фақат бир қатордан тузилган бўлиб, уларни кичик даврлар, IV, V, VI ва VII даврлар катта даврлар дейилади. IV, V ва VI даврларнинг ҳар қайсиси икки қатордан тузилган, VII давр тугалланмаган даврдир. Биринчи даврдан бошқа ҳамма даврлар ишқорий металл билан бошланиб нодир газ билан тугайди.

Кичик даврларда ишқорий металл билан галоген орасида 5 та элемент, катта даврларда 15 та элемент (масалан, VI даврда 29 та элемент) жойлашган. Шунга кўра, катта даврларда бир элементдан иккинчи элементга ўтганда элементларнинг хоссалари кичик даврлардагига нисбатан бир мунча суст ўзгаради. Катта даврлар жуфт ва тоқ қаторларга эга. Ҳар қайси катта даврда элементларнинг хоссалари ишқорий металлдан нодир газга ўтишда ўзгариб боради, бундан ташқари, элементларнинг хоссалари ҳар бир жуфт ва тоқ қаторда ҳам маълум равишда ўзгаради. Масалан, IV даврнинг жуфт қаторида калийдан никелга қадар, тоқ қаторида мисдан криптонга ўтишда элементларнинг хоссалари (чунончи, валентлик 1 дан 7 га қадар) ўзгариб боради. Катта даврларнинг жуфт қатор элементлари фақат металлар бўлиб, металлик хусусияти чапдан ўнгга ўтган сайин сусаяди. Тоқ қаторларда

чапдан ўнгга ўтиш билан металлик хоссалари янада заифлашиб, металлмаслик хоссалари кучаяди.

Даврий системадаги 57-элемент лантан бўлиб, ундан кейинги 14 та элемент (лантаноидлар) жадвалнинг пастки қисмига жойлаштирилган. Бу элементлар кимёвий хоссалари билан лантанга ўхшайди. Шунинг учун даврий системада бу 15 та элементга фақат битта катак берилган. VII даврда 89-элемент ва 14 та актиноидларга ҳам бир ўрин берилган. II ва III давр элементларини Д. И. Менделеев типик (хил бошловчи) элементлар деб атаган. Ҳар қайси гуруҳ иккита гуруҳчага бўлинади. Типик элементлар билан бошланувчи гуруҳча ва асосий гуруҳча номи билан юритилади. Катта даврларнинг тоқ қатор элементлари эса ёнаки ёки қўшимча гуруҳча деб аталади.

Асосий гуруҳча элементлари кимёвий хоссалари жиҳатидан ёнаки гуруҳча элементларидан фарқ қилади. Буни VII гуруҳ элементларида яққол кўриш мумкин. Бу гуруҳчанинг ёнаки гуруҳча элементлари (марганец, технеций, рений) ҳақиқий металлар, бош гуруҳча элементлари эса металлмаслардан ташкил топган.

Д. И. Менделеев элементларнинг кимёвий хоссалари, чунончи, уларнинг оксидлари ва гидроксидлари таркиб (формула) ларига суяниб, барча элементларни гуруҳларга ажратди. Масалан, олтинчи гуруҳга жойлаштирилган олтингугуртнинг энг юқори валентли оксидининг формуласи SO_3; Д. И. Менделеев ўша гуруҳга хромни ҳам киритди, чунки хром оксиднинг формуласи CrO_3 дир. Бундан ташқари, бу икки элемент гидроксидларининг кимёвий хоссалари ҳам бир-бирига ўхшайди: H_2SO_4 ҳам, H_2CrO_4 ҳам кислота ва кучли оксидловчи хоссаларига эга. II—III даврдаги элементларни Д. И. Менделеев типик элементлар деб атади.

VIII гуруҳнинг асосий гуруҳчаси нодир газлар, ёнаки гуруҳчасини металл (темир, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина)лар ташкил этади. Ҳар қайси гуруҳ рақами ўша гуруҳни ташкил этувчи элементларнинг кислородга нисбатан максимал валентлигини кўрсатади. Лекин мис гуруҳчасида ва VIII, VII гуруҳ элементларида бу қоидадан четланиш ҳоллари рўй беради, чунончи, мис бир ва икки валентли бўлади, олтиннинг валентлиги 3 га етади; VIII гуруҳнинг ёнаки гуруҳча элементларидан фақат осмий ва рутений 8 валентлик бўлади; VII гуруҳ элементи фтор фақат бир валентли бўла ола-

ди; бошқа галогенларнинг кислородга нисбатан валентлиги етти бўлиши мумкин. Асосий гуруҳча элементлари водородга нисбатан ҳам валентлик намоён қилади. IV, V, VI ва VII гуруҳ элементлари водородга нисбатан валентлиги IV гуруҳдан VII гуруҳга ўтган сайин 4 дан 1 гача пасаяди; уларнинг кислородга нисбатан валентлиги эса 4 дан 7 га қадар ортади. Ҳар қайси гуруҳда металлмаснинг кислородга нисбатан валентлиги билан водородга нисбатан валентлиги йиғиндиси 8 га тенг (масалан, VI группа элементи селеннинг кислородга нисбатан валентлиги 6, водородга нисбатан валентлиги 2; уларнинг йиғиндиси 8 дир).

Ҳар бир гуруҳда элементларнинг атом массаси ортиши билан металлик хоссаси кучайиб боради. Бу ҳодиса, айниқса, асосий гуруҳча элементларида яққол намоён бўлади. Франций ва цезий элементлари энг актив металлар ҳисобланади, фтор эса энг актив металлмасдир.

Демак, элементларнинг хоссалари (атом массаси, валентлиги, кимёвий бирикмаларининг асос,ёки кислота хусусиятига эга бўлиши ва ҳоказолар) даврий системада давр ичида ҳам, гуруҳ чегарасида ҳам, маълум қонуният билан ўзгаради. Бинобарин, ҳар қайси элемент даврий системада ўз ўрнига эга ва бу ўрин ўз навбатида маълум хоссалар мажмуасини ифодалайди ва тартиб номери билан тавсифланади. Шу сабабли, агар бирор элементнинг даврий системада тутган ўрни маълум бўлса, унинг хоссалари ҳақида тўла фикр юритиб, уларни тўғри айтиб бериш мумкин.

Даврий системада элементлар ўртасидаги ўхшашлик уч йўналишда намоён бўлади.

II.3. Элементларнинг даврий ва даврий бўлмаган хоссалари

Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасида элементларнинг кимёвий ва баъзи физик хоссалари даврий равишда ўзгариши акс эттирилган. Даврий равишда ўзгарадиган, яъни бир неча элементдан кейин қайтариладиган кимёвий хоссалар қуйидагилардан иборат: 1) элементнинг валентлиги; 2) юқори оксиди ва гидроксидларнинг формулалари; 3) уларнинг асос ёки кислота табиатига эга бўлиши; 4) оксидларнинг гидратланишга интилиши ва ҳоказо.

Физик хоссаларида эса, қуйидаги даврийлик учрайди: 1) атом ҳажмлари; 2) атом ва ионларнинг радиуслари; 3)

оптик спектри; 4) ионланиш потенциали; 5) суюқланиш ва қайнаш температураси; 6) оксид ва хлоридларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги; 7) магнит хоссаси; 8) рангли бирикмалар ҳосил қилиш қобилияти ва ҳоказо. Лекин элементларнинг *рентген нурларининг спектр чизиқларининг тўлқин узунлиги, ядро заряди, атом массаси, атом иссиқлик сиғими* даврий равишда ўзгармайди. Бу хоссалар элементларнинг *даврий бўлмаган хоссалари* жумласига киради. Рентген нурлари спектр чизиқларининг тўлқин узунлиги элементнинг тартиб рақами ортиши билан кичиклаша боради. Элементлар атомларининг ядро заряди даврий системада бир элементдан иккинчи элементга ўтган сари биттадан ортиб боради. Айни элемент атоми ядросининг заряди ўша элементнинг даврий системадаги тартиб рақамига тенг. Элементларнинг атом массалари даврий системада бир элементдан иккинчи элементга ўтиши билан углерод бирлиги қадар ортиб боради. Кўпчилик элементларнинг атом иссиқлик сиғими 26 га тенг бўлиб, элементнинг даврий системадаги ўрнига боғлиқ эмас.

Элементларнинг даврий равишда ўзгарадиган баъзи хоссалари билан танишиб чиқамиз.

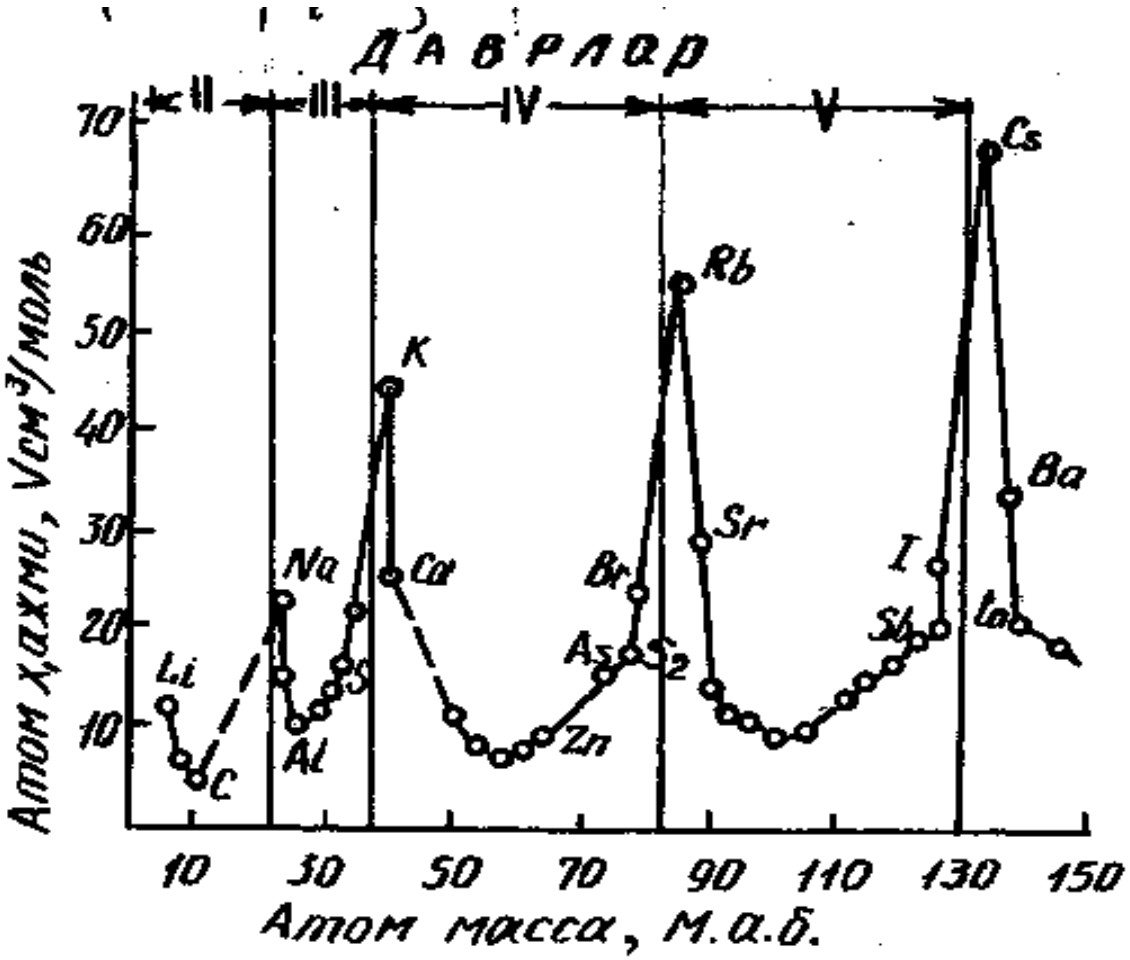
а) **Элементларнинг атом ҳажмлари.** *Бир моль элементнинг эркин ҳолатда эгаллаган ҳажми унинг атом ҳажми деб аталади.* Агар бирор элементнинг қаттиқ ҳолатдаги солиштирма массасини d билан белгиласак, унинг атом ҳажми:

$$V = \frac{A}{d} \qquad \text{(II.1)}$$

формула асосида топилади.

Лотар Мейер элементларнинг атом ҳажмлари билан атом массаси орасидаги боғланишни график равишда тасвирлади. Бунинг учун абсцисса ўқига атом массасини, ордината ўқига эса атом ҳажмини қўйиб, II.1- расмда кўрсатилган графикни ҳосил қилди. Бу график атом ҳажмлар қийматининг атом массаси ортиши билан даврий суратда ўзгаришини кўрсатади. График беш қисмдан иборат; ҳар бир қисм ўз «чўққисига», «кўтарилиш», «пасайиш» соҳаларига ва «чуқурликларига» эга.

Ўзаро ўхшаш элементлар бу графикда ўхшаш жойларни эгаллайди. Масалан, катта атом ҳажмларига эга бўлган Li, Na, K, Rb, Cs элементлари графикнинг «чўққиси»га жойлашади. Аксинча, ёнаки гуруҳча элементлари, масалан, VIII гуруҳ металлари графикнинг «чуқурлиги»га ўрнашади. График қисмларининг «кўтарилиш» соҳасига типик



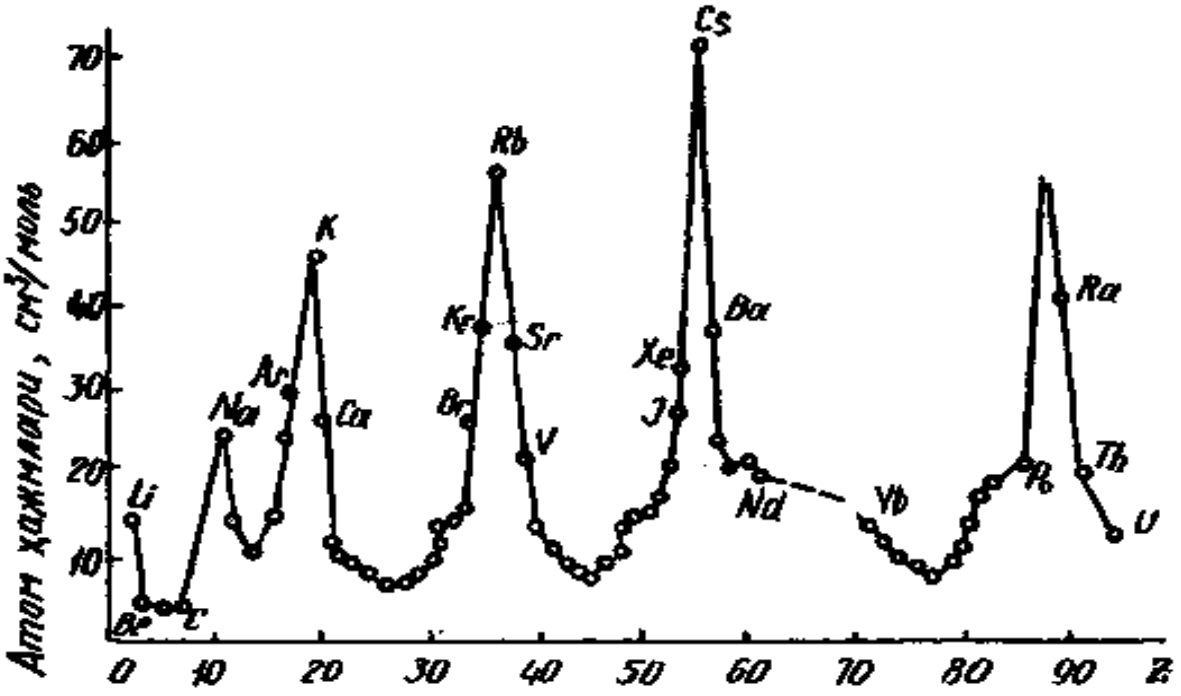
II.1-расм. Атом ҳажми билан атом масса орасидаги боғланиш.

металлмаслар (фтор, хлор, бром, йод, олтингугурт, селен, теллур) жойлашади; «пасайиш» соҳасини эса — ишқорий-ер металлар (кальций, стронций, барий) эгаллайди.

Ўзаро ўхшаш элементларнинг атом ҳажмлари деярли бир чизиқда ётади. Абсцисса ўқига элементларнинг тартиб рақами, ордината ўқига атом ҳажмлари қўйилса, янада равшанроқ манзара номоён бўлади (II. 2-расм).

б) Элементларнинг солиштирма массаси, суюқланиш температураси, элементлар оксидларининг суюқланиш температураси ва бошқа физик хоссалари ҳам даврий муносабатда ўзгаради.

в) Элементларнинг атом радиуслари ҳам даврий суратда ўзгаради. Кристалл модда таркибидаги икки атом марказлараро масофани ҳозирги вақтда турли физик усуллар ёрдамида жуда аниқ топиш мумкин. Фараз қилайлик, ихтиёримиздаги кристалл модда бирор элемент атомларидан иборат бўлсин. У ҳолда икки қўшни атом марказлараро масофани иккига бўлсак, ўша элемент атомининг *эффектив* радиуси келиб чиқади. Бу радиус атомнинг ҳақиқий радиусидан қисман катта ёки кичик бўлиши мум-



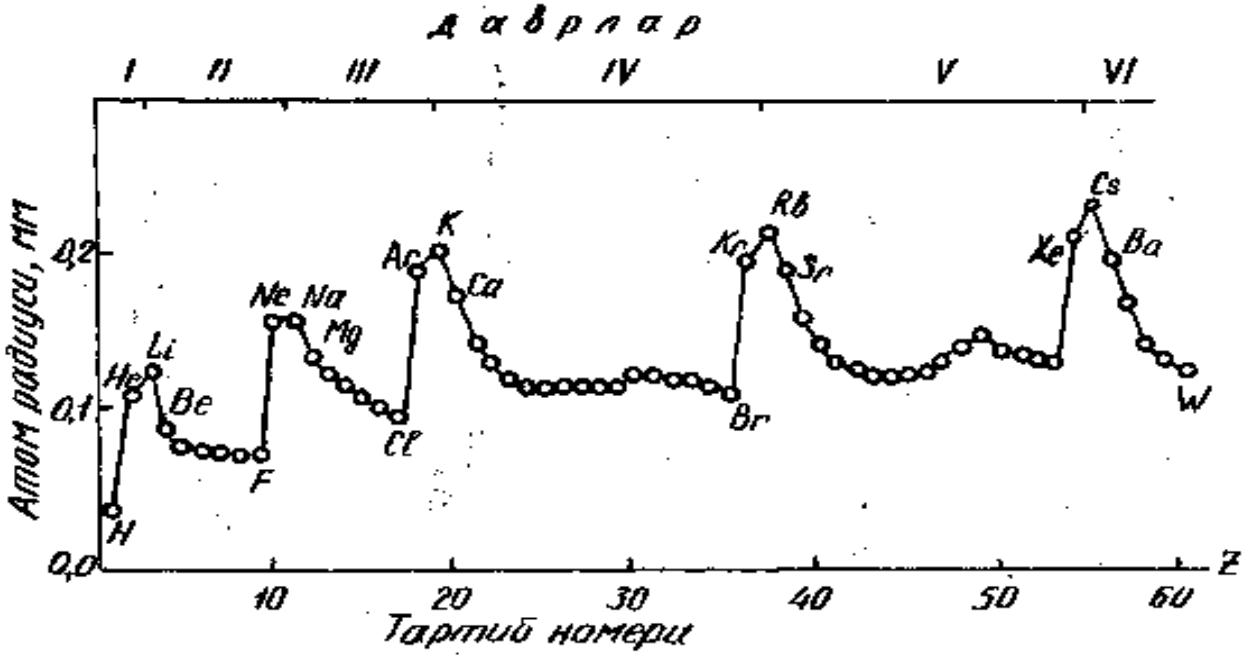
II.2-расм. Ядро заряди билан атом ҳажми орасидаги боғланиш.

кин, чунки уни ҳисоблашда бир атом иккинчи атомга фақат «тегиб» туради, деб фараз қилинади ва улар электрон булутларининг ўзаро қоплашиши натижасида ядролар орасидаги масофа аниқ ҳисобланмай қолади.

Элемент атомларининг эффектив радиуслари ҳар қайси даврнинг бошидан охирига ўтган сайин кичиклашиб боради. Масалан, натрийнинг атом радиуси 0,189 нм; магнийники 0,160 нм; алюминийники 0,157 нм. Катта даврлардаги оралиқ металларнинг ҳам атом радиуслари чапдан ўнг томон камайиб боради, лекин бу камайиш асосий гуруҳча элементлариникига қараганда анча кичик бўлади. Масалан, скандийнинг атом радиуси 0,164 нм; титанники 0,146 нм; темирники 0,126 нм; кобальтники 0,125 нм дир. Лантаноидларнинг атом радиуси бир элементдан иккинчи элементга ўтганда жуда оз камаяди. Церийнинг атом радиуси 0,183 нм бўлиб, ўн тўртинчи лантаноид — лютецийнинг атом радиуси 0,174 нм дир.

Актиноидларнинг атом радиуслари ҳам тартиб рақами ортиб бориши билан худди лантаноидларники каби камаяди.

Даврий системадаги асосий гуруҳча элементларининг атом радиуслари юқоридан пастга томон катталашиб боради.



II.3-расм. Элементларнинг тартиб рақами билан атом радиуси орасидаги боғланиш.

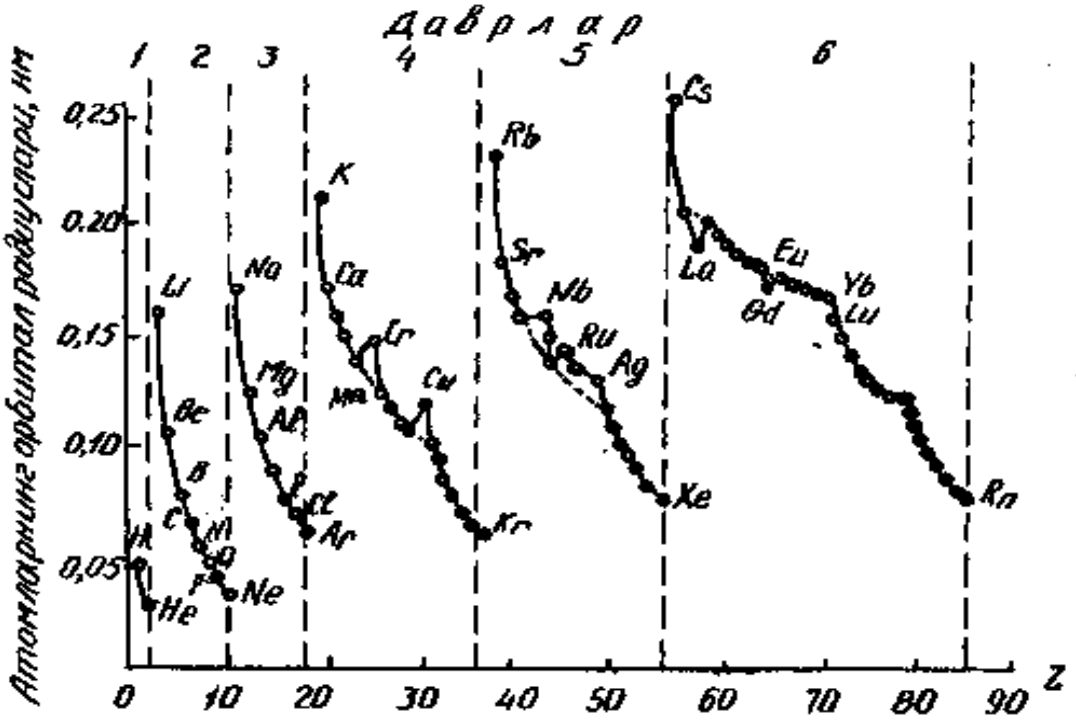
Ёнаки гуруҳча элементларининг атом радиуси гуруҳча чегарасида биринчи элементдан иккинчи элементга ўтган сари катталашади, лекин иккинчи элементдан учинчи элементга ўтиши билан бироз қисқаради. Масалан:

Элемент	Ti	Zr	Hf
Атом радиуси, нм	0,146	0,160	0,159

Агар абсцисса ўқига элементларнинг тартиб рақами, ордината ўқига элементларнинг радиуси қўйилса, II.3-расмда келтирилган графикка эга бўламиз.

Назарий кимёнинг ривожланиши натижасида атомларнинг *орбитал радиуси* ҳақидаги тушунча шаклланди. Ҳақиқатан ҳам, атомнинг ҳақиқий радиуси сифатида унинг ташқи электрон орбиталидаги электрон булутининг максимал нуқталари билан ядро оралиқ масофасини олиш мантиққа тўғри келади. Яъни *атом ядроси билан ташқи электрон орбиталнинг максимал электрон зичликка эга бўлган нуқтаси орасидаги масофа атомнинг орбитал радиуси ҳисобланади.*

Юқорида айтиб ўтилганидек, эффектив радиуслар каби орбитал радиуслар билан элементларнинг тартиб рақами орасида даврийлик яққол кузатилади.



II.4-расм. Атомларнинг ядро заряди билан орбитал радиуси орасидаги боғланиш.

Ҳар бир давр ичида энг катта орбитал радиус ишқорий металларда, энг кичик орбитал радиус нодир газларда кузатилади. Нодир газларнинг орбитал радиусларининг ўзгариши айни даврдаги элементларнинг ядро зарядлари ортиб бориши билан камая боради, бу умумий қонуниятга тўғри келади (II. 4-расм).

Типик металларнинг эффектив радиуси билан орбитал радиуси бир-бирига яқин келса ҳам, металлмаслар учун бундай ҳолат кузатилмайди. Умуман олганда, эффектив радиус металлмаслар учун тахминий қийматдир. Масалан, турли олимларнинг олган натижаларига кўра кислород атоми учун аниқланган эффектив радиус қиймати қуйидагичадир: 0,06 нм (Дж. Слейтер), 0,066 нм (Брэгг), 0,132 нм (В. М. Гольдшмидт), 0,140 нм (Л. Полинг).

г) Элементнинг ион радиуси. Агар кристалл модда ионлардан (масалан, NaCl, CaF_2) тузилган бўлса, икки қўшни ион ядролари аро масофани **ионлар радиуслари йиғиндисига тенг деб қабул қилиш мумкин:** $d=r_1+r_2$. Ядролараро масофа — d кристаллнинг *панжара константаси* номи билан юритилади. Уни тажрибада рентген нури ёрдамида аниқлаш мумкин.

Агар кристалл панжарани ташкил қилган модда икки иондан иборат бўлса, бир ионнинг радиуси маълум бўлган тақдирдагина $d=r_1+r_2$ формуласидан фойдаланиб, иккин-

чи ионнинг радиусини аниқлай оламиз. Демак, ионларнинг радиусини аниқлаш учун, аввало лоқал битта ионнинг радиусини билиш керак.

Оптик усуллар ёрдамида фтор иони F^- нинг радиуси (r=0,133 нм) билан кислород иони O^{-2} нинг радиуси (r=0,136 нм) топилган, уларнинг радиуслари аниқлангандан сўнг бошқа ионларнинг радиусларини ҳисоблаб топиш мумкин бўлди. Масалан, натрий фторид кристалл панжарасининг константаси d=0,231 нм. Бундан фтор ионининг радиусини айириб, натрий ионининг радиусини топамиз:

$$r_{Na^+}=0{,}231 - 0{,}133 = 0{,}098 \text{ нм}$$

Натрий ионининг радиуси топилгандан кейин, хлор ионининг радиусини аниқлаш қийин эмас. Ош тузини рентген нурлари ёрдами билан текшириш натижасида топилган панжара константаси d=0,279 нм. Бу қиймат натрий ва хлор ионларининг радиуслари йиғиндисига тенг. Бундан натрий ионининг радиусини айирсак, хлор ионининг радиуси келиб чиқади:

$$r_{Cl^-}=0{,}279 - 0{,}098 = 0{,}181 \text{ нм}$$

Шундай йўл билан бошқа ионларнинг радиусларини ҳам топиш мумкин. Бундай топилган радиуслар ионларнинг ҳақиқий радиуси эмас, балки *эффектив радиусидир;* яна айтиб ўтамизки, бу радиусларни ҳисоблашда ионларнинг электрон қаватлари бир-бири билан қоплашиши эътиборга олинмайди.

Элемент ўзидан электрон йўқотиб, катион ҳосил қилади. Барча ионларни қуйидаги уч гуруҳга бўлиш мумкин.

1) сиртқи валент қобиғи икки ёки саккиз электрон (нодир газлар атомларининг ташқи электрон қобиғининг тузилиши) конфигурацияга эга бўлган ионлар;

2) сиртқи валент қобиғида 18 та электронга (*s*-, *p*- ва *d*- қобиқчаларнинг батамом тўлган ҳолатига) эга бўлган ионлар ва

3) сиртқи валент қобиғидаги электронлар сони 8 билан 18 орасидаги миқдорда электронга эга бўлган ионлар.

Ташқи қобиғида нодир газлар электрон конфигурацияси ҳосил бўлган ионларнинг турғун эканлигига ҳар бир давр охирига силжиш тартибида элементларнинг электронларини тортиб олиш (ионлаш) учун сарф қилинади-

ган энергиянинг миқдори ортиб бориши далолат беради. Юқорида келтирилган тартибда қобиқчаларнинг турғунлиги камая боради, чунки кўп электронли қобиқчаларнинг деформацияланиши осонлашади.

Элементларнинг ион радиусларининг ўзгаришини кузатиш натижасида қуйидаги хулосаларга келинди:

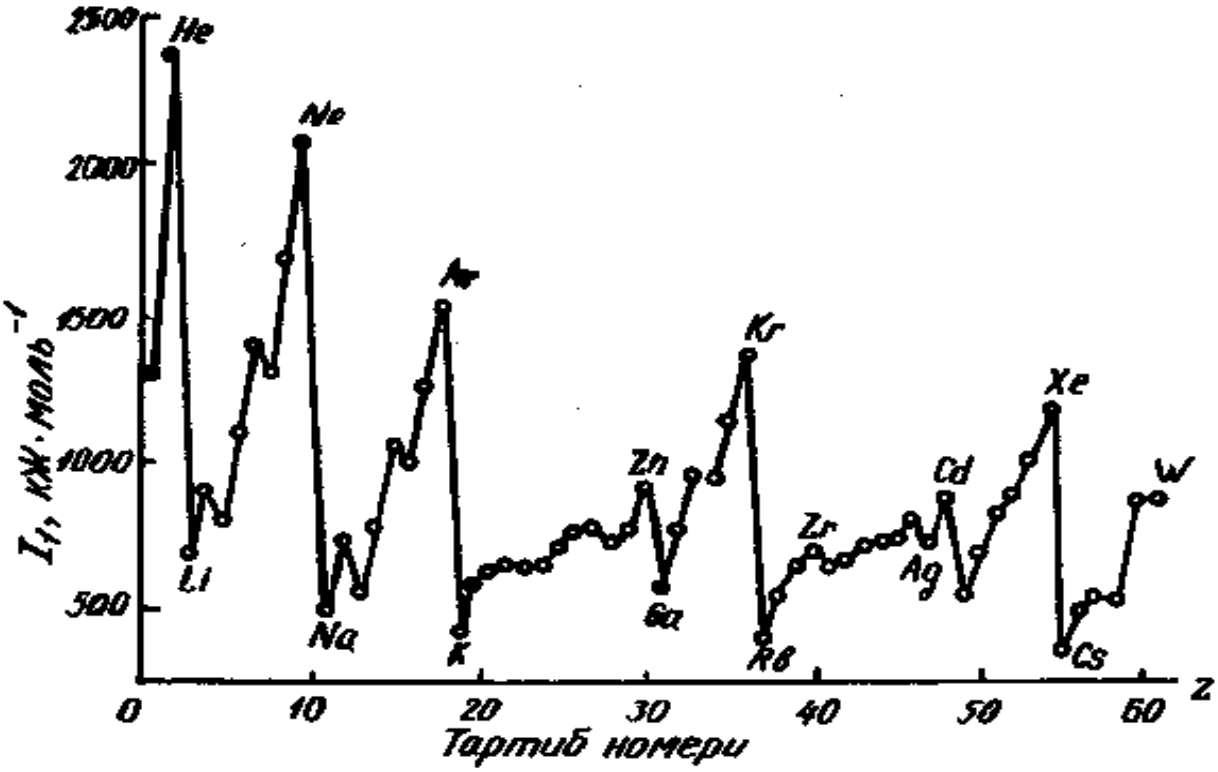
1) элементларнинг ион радиўслари системада даврий равишда ўзгаради;

2) мусбат ионнинг радиуси ўша элементнинг нейтрал атоми радиусидан кичик бўлади; манфий ионники эса катта бўлади;

3) асосий ва ёнаки гуруҳча элементлари ионларининг радиуслари юқоридан пастга томон катталашиб боради; лекин хоҳлаган ёнаки гуруҳчанинг олтинчи давридаги элементидан VII даврдаги элементига ўтганда ион радиуслари ниҳоятда кам ўзгаради;

4) лантаноид ионларининг радиуси элементнинг тартиб рақами ортган сари кичиклаша боради (масалан, церий иони Ce^{+3} нинг радиуси 0,107 нм, лютеций иони Lu^{+3} нинг радиуси 0,085 нм). Бу ҳодиса лантаноид кириш им ёки *f*- киришим номи билан юритилади;

д) Элементларнинг ионланиш энергиялари ҳам даврий равишда ўзгаради. *Атомдан бирор электронни тамомила чиқариб юбориб, унинг ўзини ион ҳолатига айлантириш учун зарур бўлган минимал энергия миқдори атомнинг ионланиш энергияси дейилади.* Агар атомдан бир электрон чиқиб кетса, атом бир зарядли мусбат ионга, икки электрон чиқиб кетса, икки зарядли мусбат ионга айланади. Бу вақтда сарф этилган энергия — атомнинг II ионланиш энергияси дейилади. II.5-расмда элементларнинг I ионланиш энергияси (I_1) билан тартиб рақами орасидаги боғланиш диаграммаси келтирилган (абсцисса ўқига тартиб рақами, ордината ўқига I_1 — ионланиш энергияси қўйилган). Бу графикда 6 та максимум, 5 та минимум нуқталарни кўрамиз. Энг юқори максимумни гелий, қолган максимумларни бошқа нодир газлар эгаллаган, ишқорий металлар графикнинг минимум нуқталарига жойлашган. Ишқорий металлар осонлик билан ўз электронларини йўқотиб, бир зарядли мусбат ионга айланади, чунки уларнинг ионланиш энергияси бошқа элементларникидан кичик. Давр чегарасида чапдан ўнгга тамон ионланиш энергиясининг қиймати тартибсиз равишда ортиб боради.



II.5-расм. Элементларнинг тартиб номери билан биринчи ионланиш потенциали орасидаги боғланиш.

II.4. Даврий қонун ва даврий системанинг тараққиёти

Даврий қонун ва даврий система кимё фанининг тараққиётида катта аҳамиятга эга бўлди. У янги илмий кашфиётлар қилишда муҳим ўрин тутди. Атом тузилиши назарияси кашф қилингандан кейин қуйидаги муҳим масалалар ҳал қилинди:

1) кимёвий хоссаларнинг даврий ўзгариши; 2) даврий системанинг гуруҳларга, асосий ва ёнаки гуруҳчаларга бўлиниши; 3) Ер пўстлоғида кам учрайдиган лантаноидларнинг мавжудлиги; 4) кимёвий хоссаларнинг маълум қонуният билан ўзгариши; 5) аргон ва калий; кобальт ва никель; теллур ва йод; торий ва протактинийнинг атом массаларининг қийматларига эътибор бермай системага жойлаштиришда қонундан оз бўлса-да четланишлик сабаблари аниқланди.

Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва даврий системаси ҳақидаги ғоялари икки йўналишда ривожланди; булардан бири — элементларнинг даврий хоссаларини излаш; иккинчиси — даврий системани янги вариантларини яратиш.

Элементларнинг янги ўрганилган даврий хоссалари қаторига — уларнинг атом радиуслари, ионланиш потенциаллари, электрманфийлик каби хоссалари қўшилди. Ундан таш-

қари, рус олими Е. Б. Бирон Д. И. Менделеевнинг ҳар қайси гуруҳчасида асосий даврийликдан ташқари, яна *иккиламчи* (дуварак) *даврийлик мавжудлигини аниқлади.* Элементларнинг хоссалари ҳар қайси гуруҳчада бир текисда ўзгармасдан, балки гуруҳчада ҳам ўзига хос даврийлик бордир; масалан, галогенларнинг кислородли бирикмаларининг барқарорлиги фтордан хлорга ўтган сари кучаяди, лекин хлордан бромга ўтганда сусаяди; бромдан йодга ўтиши билан яна кучаяди.

Д. И. Менделеевнинг даврий системаси учун таклиф этилган вариантлар сони қарийб 200 дан ортиб кетди. Лекин булардан энг муҳимлари С. А. Шчукарёв, А. Вернер, Бор — Томсен, Б. В. Некрасовлар таклиф этган вариантлари ҳисобланади. Ҳозирда қўлланилаётган даврий система эски вариантларидан кескин фарқ қилади. Бу системада 8 та гуруҳ бўлиб, нодир газлар VIII гуруҳнинг асосий гуруҳчасига киритилган. Атом массалар углерод бирлигида кўрсатилган; водород фақат VII гуруҳга жойлаштирилган. Даврий системанинг бу варианти атом тузилиши ҳақидаги барча маълумотларни ўз ичига олади.

II. 5. Кимёвий элементларнинг Ер қобиғида ва Коинотда тарқалиши

Ер қобиғи деганда Ернинг денгиз сатҳидан ҳисоблаганда 16 км чуқурлиги, атмосфера (ҳаво қобиғи), гидросфера (океан сувлари, Ер юзидаги ва унинг остидаги сувлар), литосфера (тош қобиғи) ва биосферани (Ердаги одам, ўсимлик ва ҳайвонларни) тушунмоқ лозим. Элементларнинг Ер қобиғида тарқалиши билан уларнинг даврий системада жойланиши орасида маълум боғланиш бор.

Ерда ҳамма элементлар бир хилда тарқалган эмас. Ер қобиғи таркибида 88 хил элемент учрайди. Техниций, франций, прометий, астат ва трансуран элементлар Ер қобиғида учрамайди дейиш мумкин.

Элементларнинг Ер қобиғида ва Коинотда тарқалиши ҳақидаги маълумотлар геокимёвий ва космокимёвий тадқиқотлар асосида ҳосил қилинган. Дастлаб Филлипс 1915 йилда Ер қобиғининг турли жойларидан олинган намуналарни анализ қилиб, унда 10 хил элементнинг Ерда тарқалганлиги ҳақида тақрибий натижалар олишга муваффақ бўлди. Ф. Кларк 50 та элемент учун Ер юзида тарқалишнинг масса фоизларини топди. Кларкнинг натижалари ҳозирги кунда ҳам ўз кучини йўқотмаган. А. Е. Ферсман элементларнинг Ер қобиғида тарқалишининг «атом фоизи» деган тушунчани киритди ва уни «атом кларклар» дейиладиган бўлди. Чунки акад. А. Е. Ферсман элементларнинг Ер қобиғида тарқалишининг масса фоизларини «масса кларклари» деб аташ керак деган таклиф киритган эди ва бу таклиф қабул қилинди. Атом кларкларни ҳисоблашда Ер қобиғидаги барча элементлар атомларининг умумий сони 100 деб олинади. Замонавий адабиётда элементлар тарқалишининг масса фоизлари «масса қисм фоизлари», атом фоизлари эса — «мол қисм фоизлар» деб аталди. Бу борада акад. А. П. Виноградов таклиф этган сон қийматлар қуйидаги жадвалда келтирилган.

Элементларнинг Ер қобиғида тарқалиши
(А. П. Виноградов маълумотлари асосида)

№	Элемент белгиси	Масса қисми	Моль қисми
1	2	3	4
1	H	0,15	3
2	He	$4{,}6\cdot10^{-4}$	—
3	Li	$6{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}9\cdot10^{-2}$
4	Be	$6\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$
5	B	$3\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$
6	C	0,1	0,15
7	N	$3\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$
8	O	47,2	58,0
9	F	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
10	Ne	$1{,}6\cdot10^{-4}$	—
11	Na	2,64	2,4
12	Mg	2,1	2,0
13	Al	8,8	6,6
14	Si	27,6	20,0
15	P	$8\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$
16	S	$5\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$
17	Cl	$4{,}5\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$
18	Ar	0,92 (атмосферада)	$4\cdot10^{-6}$
19	K	2,6	1,4
20	Ca	3,6	2,0
21	Sc	$6\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$
22	Ti	0,65	0,25
23	V	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-4}$
24	Cr	$2\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-3}$
25	Mn	$9\cdot10^{-2}$	$8{,}2\cdot10^{-2}$
26	Fe	5,1	2,0
27	Co	$3\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$
28	Ni	$8\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$
29	Cu	$1\cdot10^{-1}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$
30	Zn	$5\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$
31	Ga	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$
32	Ge	$7\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$
33	As	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$
34	Se	$6\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$
35	Br	$1{,}6\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-5}$
36	Kr	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-5}$
37	Rb	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$

Давоми

1	2	3	4
38	Sr	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
39	Y	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
40	Zr	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
41	Nb	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
42	Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
43	Tc	—	—
44	Ru	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
45	Rh	$1 \cdot 10^{-7}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
46	Pd	$1 \cdot 10^{-7}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
47	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
48	Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$
49	In	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
50	Sn	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
51	Sb	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
52	Te	$1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
53	I	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
54	Xe	$8 \cdot 10^{-2}$	—
55	Cs	$7 \cdot 10^{-4}$	$9{,}5 \cdot 10^{-8}$
56	Ba	$5 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$
57	La	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
58	Ce	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
59	Pr	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
60	Nd	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
61	Pm	—	—
62	Sm	$7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
63	Eu	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
64	Gd	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
65	Tb	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
66	Dy	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
67	Ho	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
68	Er	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
69	Tm	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
70	Yb	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
71	Lu	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
72	Hf	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
73	Ta	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
74	W	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
75	Re	$1 \cdot 10^{-7}$	$8{,}5 \cdot 10^{-8}$
76	Os	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
77	Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$
78	Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Давоми

1	2	3	4
79	Au	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
80	Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
81	Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
82	Pb	$16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
83	Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
84	Po	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$
85	At	—	—
86	Rn	$7 \cdot 10^{-16}$	—
87	Fr	—	—
88	Ra	$1 \cdot 10^{-10}$	—
89	Ac	$6 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-15}$
90	Th	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
91	Pa	$1 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-12}$
92	U	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
93	Np	—	—
94	Pu	$1 \cdot 10^{-15}$	$7 \cdot 10^{-7}$

Ер қобиғидаги барча атомларнинг 3% ини водород атомлари ташкил этади. Элементларнинг Ер қобиғида тарқалишини текширувчи геокимё фанини ривожлантиришда В. И. Гольдшмидт, В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, А. П. Виноградов ва бошқа олимлар катта ҳисса қўшдилар. Аналитик кимё ва спектрал анализнинг ривожланиши элементларнинг Ер қобиғида тарқалиши ҳақидаги янги маълумотлар билан бойимоқда. Бу соҳада қуйидаги хулосалар олинди.

1. Ер қобиғида энг кўп тарқалган элементлар Д. И. Менделеев даврий системасининг 1—4 қаторларидаги элементлардир. Енгил элементлар оғир элементларга нисбатан анча кўп учрайди.

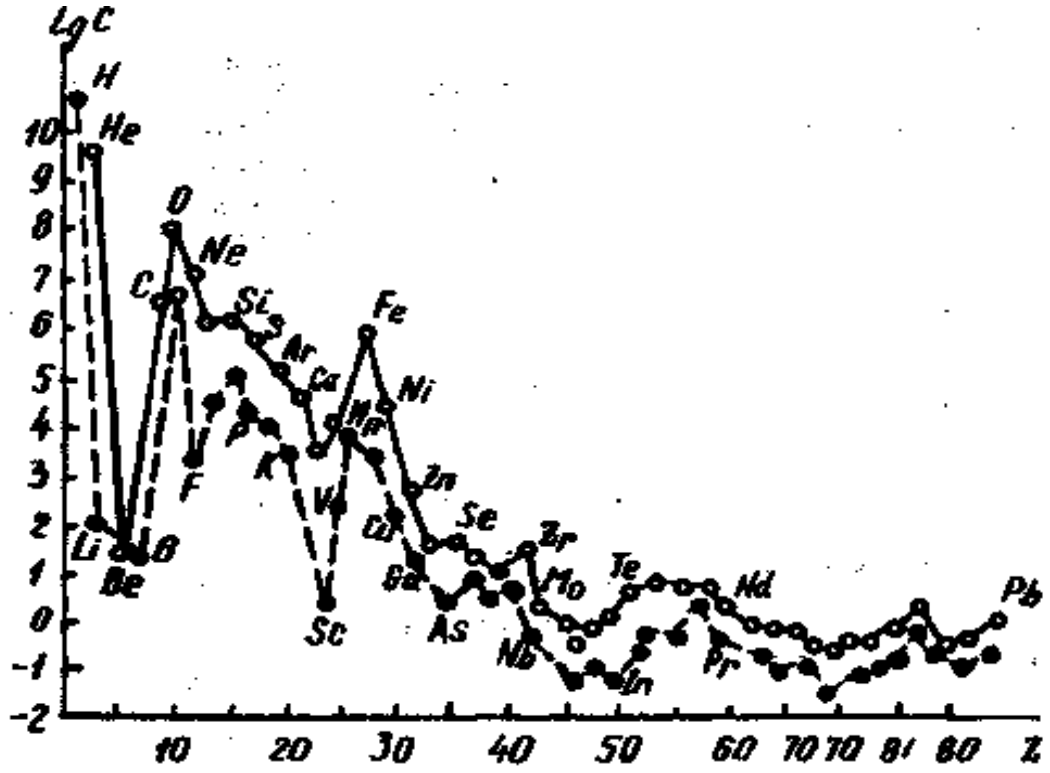
2. Даврий жадвалда тартиб рақами жуфт сон бўлган элементлар тоқ тартиб рақамли элементларга нисбатан кўп тарқалган (жуфт рақамлилар Ер қобиғи массасининг 86% ини ташкил этади).

3. Ер қобиғи массасининг қарийб 99% ини саккизта элемент ташкил қилади: кислород — 47,20%, кремний — 27,6%, алюминий 8,8%, темир — 5,10%, кальций 3,6%, натрий — 2,40%, калий — 2,35%, магний — 2,1%.

Бундан кўрамизки, Ер қобиғи массасининг деярли ярмини (47,20% ини) кислород ташкил этади.

4. Вақт ўтиши билан Ер қобиғининг кларклари оз бўлса-да ўзгара бориши керак, чунки Ерга Коинотдан чанг, метеорит ва бошқа жисмлар тушиб туради. Шунингдек, Ер ҳам ўз элементларининг бир қисмини Коинотга тарқатади.

Коинот жисмлари икки гуруҳга ажратилади: бири (масалан, қуёш ва юлдузлар) ўзидан нур сочади; иккинчилари (масалан, планеталар) фақат ўзига бошқа жисмлардан тушган нурнинг бир қисмини қайтаради. Ҳар иккала гуруҳ вакилларидан Ерга тушаётган нурларни спектрал анализ қилиш натижасида Коинот жисмларининг минералогик ва кимёвий таркиблари аниқланади. Бундан ташқари осмон жисмларидан (масалан, Ойдан) келтирилган намуналарни кимёвий анализ қилиш на-



II.6-расм. Элементларнинг Коинотда тарқалиши lgC ва ядро заряди орасидаги боғланиш.

тижасидан ҳам фойдаланилади. Коинот жисмларининг кимёвий таркибини аниқлашга оид текширишлар XIX асрнинг иккинчи ярмидан бошланди; дастлаб Г. Кирхгоф, П. Бунзен билан ҳамкорликда 1860 йилда спектрал анализни жорий қилдилар. Кейинчалик бу соҳада қўлланиладиган астрономик телескопларнинг (радиоастрономик асбобларнинг) сезгирликлари орттирилди. Натижада, барча элементларнинг коинотда тарқалиш моль қисм (М.қ. %) фоизлари аниқланди. II. 6-расмда М.қ. % билан Z (яъни элементларнинг даврий жадвалдаги тартиб рақами) орасидаги боғланишни тавсифловчи (lgC—Z) диаграмма келтирилган. Қуёш системасини яқиндан куршаган осмон жисмларига оид ана шу диаграммани таҳлил қилиб қуйидаги хулосалар чиқарилди:

1. Ер қобиғида учрайдиган барча элементлар осмон жисмларида ҳам учрайди.

2. Элементларнинг коинотда тарқалиши, Z нинг ортиши билан нотекис равишда камаяди.

3. Коинотда энг кўп тарқалган элементлар водород ва гелийдир. Бу икки элемент Коинотдаги моддаларнинг қарийб 3/4 қисмини ташкил этади.

4. Жуфт тартиб рақамли элементлар тоқ тартиб рақамли элементларга нисбатан коинотда ҳам кўп тарқалган.

5. lgC—Z диаграммада даврий равишда қайтариладиган (яъни бир неча элементдан кейин учрайдиган) максимум нуқталар протон ва нейтронларнинг сони (қавслар ичига ёзилган) қуйидаги элементларга мувофиқ келади:

$^{4}_{2}$He (2p, 2n); $^{16}_{8}$ (8p, 8n); $^{40}_{20}$Ca (20p, 20n); $^{90}_{40}$Zr (40p, 50n)

$^{119}_{50}$Sn (50p, 69n); $^{138}_{56}$Ba (56p, 82n); $^{208}_{32}$Pb (82p, 126n)

Бу ерда: p — протон ва n — нейтрон; келтирилган 2, 8; 20, 50, 82, 126 сонлар «сеҳрли сонлар» номи билан юритилади.

6. Тартиб рақами 22 (Ti) дан 28 (Ni) гача бўлган элементлар Ер ва коинотда кўп тарқалган. Бунга сабаб, элементларнинг атом ядроларидаги нуклонлари бир-бири билан ниҳоятда кучли боғланганлигидир (1 нуклонга 8,7 МэВ боғланиш энергияси мувофиқ келади).

Айни элементнинг жуфт масса сонли изотоплари унинг тоқ масса сонли изотопларига нисбатан кўп тарқалган.

7. Кимёвий элементларнинг Ер ва Коинотда тарқалишини ўрганиш кимёвий элементларнинг келиб чиқиши ҳақида назариялар яратишга, Ер ва Коинотда (Қуёш ва юлдузларда) содир бўладиган физик ва кимёвий жараёнларни идрок қилишга ёрдам беради.

Савол ва топшириқлар

1. Д. И. Менделеев даврий қонуни қандай кашф этилган? Бу қонун қандай таърифланади?

2. Элементларнинг даврий системада қандай жойлаштирилганлигини айтиб беринг. Элементларнинг «атом рақамлари» қандай аҳамиятга эга?

3. Даврий жадвалнинг «қисқа даврли» ва «узун даврли» вариантлари, гуруҳ, гуруҳча, қатор, давр тушунчаларига изоҳ беринг.

4. Даврий қонун ва даврий системанинг ривожланишида учта босқич ҳақида нималар биласиз?

5. Даврий системадаги элементлар хоссаларида намоён бўладиган ўхшашликларни айтиб беринг.

6. Элементларнинг даврий ва даврий бўлмаган хоссалари ҳақида нималар биласиз?

7. Элементларнинг атом радиуси, ионланиш потенциали давр ва гуруҳ ичида қандай ўзгаради?

8. Даврийлик деганда нимани тушунасиз? Иккиламчи даврийлик нимадан иборат?

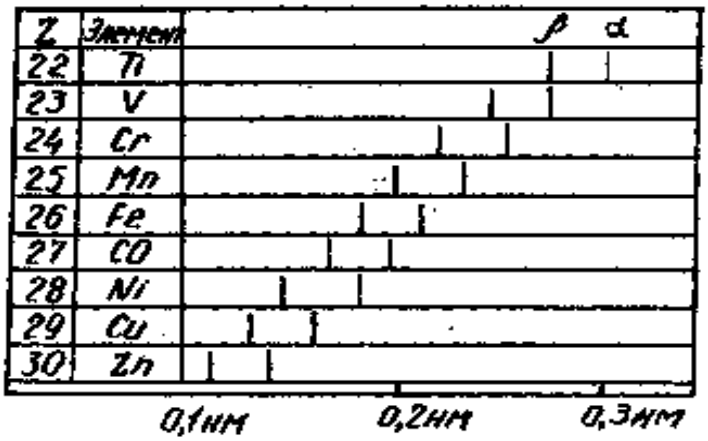
9. Элементларнинг Ерда ва Коинотда тарқалиши билан даврий система орасида қандай боғланиш мавжуд?

III БОБ

АТОМ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

III.1. Элементларнинг рентген спектрлари ва Г. Мозли қонуни

Рентген нурлари ниҳоятда тез ҳаракат қилаётган электронларнинг бирор қаттиқ жисмга бориб урилиши натижасида ҳосил бўлади. Рентген нурларининг спектрини ҳосил қилиш учун синаладиган металлдан антикатод яса-



III.1-расм. Титандан рухгача бўлган элементларнинг рентген спектрларидаги K_α ва K_β серия чизиқларининг жойлашиши.

лади ёки платинадан ясалган антикатодга синаладиган элементнинг бирор бирикмаси жойланади; сўнгра ҳосил бўлган нур кристаллдан ўтказилса, рентген таркибий қисмларга ажралади. Спектр чизиқларни кузатиш воситаси сифатида фотопластинка ишлатилади; пластинка очилтирилгандан кейин ундан спектр чизиқлари тушган расм равшан кўринади. Ҳар қандай элементнинг рентген спектри бир-бирига яқин жойлашган бир неча чизиқдан ёки чизиқларнинг бир неча гуруҳидан, яъни сериялардан иборат, уларга *K*-серия, *L*-серия, *M*-серия номлари берилган. Чизиқларнинг жойланиши ҳар хил элементларда мутлақо ўхшаш бўлади. Лекин турли элементларнинг рентген нурлари фақат тўлқин узунлиги билан фарқ қилади.

1914 йилда инглиз олими Г. Мозли 38 та элементнинг рентген спектрини текширди, жумладан, кальцийдан (Z=20) рухгача (Z=30) бўлган 11 та элементнинг рентген спектрларини системали равишда текшириб, бу элементлардан ҳар бирининг рентген спектридаги *K* — серияси бир-бирига яқин жойлашган иккита чизиқ — K_α ва K_β дан иборат эканлигини кузатди. У ҳосил бўлган рентген спектрларининг расмларини элементларнинг тартиб рақами ўсиши тартибида юқоридан пастга қаратиб жойлаштирди. III. 1-расмда Ti дан Zn гача бўлган элементлар учун *K* — сериядаги K_α ва K_β чизиқларнинг жойланиши кўрсатилган. Расмдан кўрамизки, бир элементдан иккинчи элементга ўтишда элементларнинг тартиб рақами ортиб борганида K_α ва K_β чизиқлари чап томонга қараб, яъни тўлқин узунликнинг камайиш томонига қараб силжийди. Силжиш катталиги Ti дан V га ўтганда қанча бўлса, V дан Cr га ўтганда худди шунча бўлади, демак, элементнинг тартиб рақами қанча ортса, силжиш ҳам шунча ортиқ бўлади.

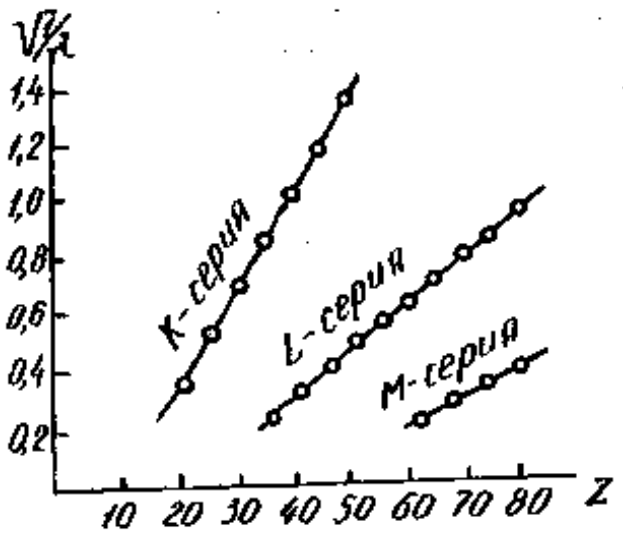
Бу текширишларга асосланиб Мозли қуйидаги қонунни таърифлади: *элементларнинг рентген спектрларидаги характерли чизиқларга тўғри келадиган тебраниш (частота ёки такрорликлари)нинг квадрат илдизидан олинган қий-*

мат элементнинг Д. И. Менделеев системасидаги тартиб рақамига боғлиқ бўлади:

$$\sqrt{\nu} = a(Z-b)$$ ёки

$$\nu = 2{,}48 \cdot 10^{15}(Z-1)^2 \quad \text{(III.1)}$$

бу формулада Z — элементнинг тартиб рақами, a ва b доимий катталик. Агар абсцисса ўқига элементнинг тартиб рақами, ордината ўқига $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ ёки $\sqrt{\nu}$ қиймати қўйилса, улар орасидаги тўғри чизиқ билан ифодаланган боғланиш ҳосил бўлади (III.2-расм) (лекин абсцисса ўқига атом масса қийматлари қўйилганида баъзи қисмлари синган тўғри чизиқли график ҳосил бўлади).



III.2-расм. Элементларнинг тартиб рақами билан уларнинг рентген спектрларидаги характерли чизиқ такрорлиги орасидаги боғланиш.

Мозли қонуни элементларнинг атом тузилишини ўрганишда, янги элементларни кашф этишда катта аҳамиятга эга бўлди. Бу қонун элементларнинг Д. И. Менделеев даврий системасидаги тартиб рақамида маълум физик маъно борлигини аниқ кўрсатди. Ўша вақтда водороднинг тартиб рақами $Z=1$, гелийники $Z=2$ деб қабул қилинганида, барийгача ($Z=56$) бўлган барча элементларнинг тартиб рақамини аниқлаш ҳеч қандай қийинчилик туғдирмади; лекин барийдан кейин келадиган элементларнинг тартиб рақамини аниқлаш осон бўлмади, чунки ўша вақтда лантаноидлар гуруҳида неча элемент борлиги номаълум эди. Кимёгарлар танталнинг характеристик рентген спектрини текширдилар. Спектрнинг K_α чизиғи учун α қиймати топилди: уни Мозли формуласига қўйиб, танталнинг тартиб номери $Z=73$ эканлиги аниқланди. Шунга асосланиб, барий ($Z=56$) билан тантал ($Z=73$) орасида 16 та элемент борлиги маълум бўлди. Ўша вақтда барий билан тантал орасидаги мавжуд элементлар сони 14 та эди. Тартиб рақами $Z=61$ ва $Z=72$ бўлган элементлар номаълум эди. Мозли қонуни $Z=72$ элементнинг цирконийга ўхшаш эканлигини кўрсатгани учун, у элемент 1924 йилда Хевеши томонидан цирконий минералларида кашф этилди ва унга гаф-

ний номи берилди. Рентген спектрларини текшириш асосида рений (Z=75), технеций (Z=43) элементлари кашф этилди. Тартиб рақами Z=61 бўлган элементнинг табиатда учрамаслиги аниқланди.

Мозли қонуни даврий системага кобальтни никелдан, теллурни йоддан аввал жойлаштириб Д. И. Менделеев табиат қонунини олдиндан кўра билганлигини ҳам эътироф қилди.

III.2. Элементлар атомларининг спектрлари

Кимёвий элементларнинг нурланиш спектрларини ўрганиш натижасида олинган маълумотлар атом тузилиши назариясини яратишда экспериментал асослардан бири бўлиб хизмат қилди.

Бирор жисмдан ташқи таъсир натижасида чиқаётган ёруғликнинг таркибий қисмларга ажралишидан ҳосил бўладиган оптик спектр — *нурланиш* ёки *эмиссион спектр* деб аталади.

Ҳар қайси элемент атомининг ўзига хос оптик спектри бўлиб, бу спектр маълум тўлқин узунликларга мувофиқ келадиган чизиқлар гуруҳларидан иборатдир.

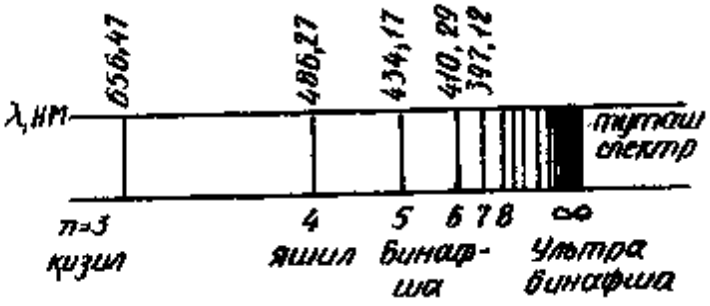
Бирор тебранма жараённи тўла тавсифлаш учун унинг тўлқин узунлиги λ ни, амплитудаси a ни ва тезлиги u ни билиш керак. Вақт бирлиги ичида рўй берадиган тебранишлар сони *тебраниш такрорлиги* номи билан юритилади; ёруғлик учун унинг сон қиймати $\nu = \frac{c}{\lambda}$ нисбатидан топилади, бу ерда C — ёруғлик тезлиги, умуман $\nu = \frac{u}{\lambda}$ Тўлқин узунлиги кичик бўлган тебранма жараёнларнинг частотасини тавсифлаш учун *тўлқин сони* деб аталадиган катталик киритилган. Тўлқин сони бир сантиметр узунликда жойлашадиган тўлқинлар сонини кўрсатади:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{ёки} \quad \nu = u\bar{\nu} \qquad \text{(III.2)}$$

Кўпчилик элементларнинг оптик спектри жуда мураккаб тузилган. Сезгир ускуналар ёрдами билан олиб борилган текширишлар оптик спектрларнинг баъзи чизиқлари, аслида, ёнма-ён ётган бир неча чизиқлардан иборатлигини, яъни мультиплет эканлигини кўрсатди. Улар гоҳо учта чизиқдан иборат бўлиб триплет дейилади: қўшалоқ чизиқдан иборат спектр чизиғи дублет, якка

чизиқдан иборат спектр чизиқ эса с и н г л е т деб аталади. Агар нурланаётган атом электр майдонига киритилса спектрнинг якка чизиғи ҳам парчаланиб кетади: бир чизиқ ўрнига ёнма-ён ётувчи бир неча чизиқ ҳосил бўлади. Бу ҳодиса *Штарк эффекти* номи билан юритилади. Оптик спектр манбаи магнит майдонига киритилганда ҳам спектрдаги якка чизиқлар парчаланди (*Зееман эффекти*).

Ҳозирги замон атом тузилиш назарияси атом спектридаги ҳар қайси чизиқнинг пайдо бўлиш сабабларини аниқ айтиб бера олади. Қуйида водород атомининг оптик спектрини кўриб ўтамиз. Водород спектри ҳамма элементларнинг спектрлари орасида энг оддийсидир. Унинг кўзга кўринувчан соҳасида бир нечта чизиқ бор. Улар H_α, H_β, H_γ, H_δ ва бошқалардан иборат (III. 3-расм). Водород спектрининг кўзга кўринувчан соҳасига яқин ультрабинафша соҳаси текширилганида яна бир неча чизиқларнинг борлиги маълум бўлди. Улар юқорида айтилган спектр чизиқлари билан бирга қўшилиб, водород спектрининг Бальмер сериясини ташкил қилади. Швейцария олими Бальмер 1885 йилда водород спектрини текшириб, ҳар қайси чизиғига мувофиқ келадиган тўлқин сонлар (ν)ни топиш учун қуйидаги эмпирик формулани таклиф этди:



III.3-расм. Водород атоми электромагнит тўлқинларининг кўзга кўринадиган соҳаси (Бальмер сериясы)даги спектрал чизиқлар.

$$\lambda = 3647{,}053\frac{n^2}{n^2-4} \text{ ёки } \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{1}{3647{,}053\text{A}^\circ}\cdot\left(\frac{n^2-2^2}{n^2}\right)$$

Формуладаги n=3,4,5....∞; 3647,053 сон эса водород атомида энг қисқа тўлқин узунликка эга бўлган спектрал чизиқ (электромагнит тўлқинларнинг кўзга кўринадиган қисмида) нинг ангстремлардаги эмпирик усулда топилган қиймати, у тартиб рақами 2 бўлган орбитал квадратига тенг. Бу формуладан

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{4}{3647{,}053\cdot10^{-8}\text{см}}\left(\frac{n^2-2^2}{n^2}\right) = \frac{4}{3647{,}053\cdot10^{-8}}\times$$

$$\times\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) = 109677{,}58\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right);$$

$$\bar{\nu} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2} \qquad \text{(III.3)}$$

Формуладаги R=109677,58 см$^{-1}$ *Ридберг константаси* деб юритилади. n га тегишли қийматларни қўйиб, водород атомининг ҳар бир спектрал чизиғининг тўлқин узунлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан, H_α чизиқ учун n=3 бўлиб. $\lambda = 3647{,}053 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{3^2}{3^2-2^2}\right) = 656{,}47$ нм, H_β учун n=4 бўлади, тўлқин узунлик эса 486,274 нм, H_γ (n=5) учун λ=434,17 нм ва ҳоказо.

Квантлар назарияси. 1900 йилда Макс Планк (1858—1947) квантлар назарияси ғоясини таклиф этди. Бу назарияга мувофиқ нур сочаётган жисмдан тарқалаётган энергия узлуксиз равишда ажралиб чиқмайди, балки энергиянинг энг кичик заррачаси квантлар сифатида тарқалади.

Ҳар қайси квантнинг энергия қиймати шу нур тўлқинларининг бир секунддаги тебраниш сонига боғлиқ. Ҳар қандай система энергияни фақат квантлар миқдорида ютади ёки ўзидан квантлар миқдорида чиқаради. Ҳар қайси квант катталиги *Планк тенгламаси* $E=h\nu$ билан ифодаланади.

Бу ерда: E — энергия кванти; h — Планк доимийси ($6{,}624 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек ёки $6{,}624 \cdot 10^{-34}$ Жоуль·сек); ν — тебраниш частотаси; $\nu = \frac{c}{\lambda}$, c — ёруғлик тезлиги; λ — тўлқин узунлиги.

М. Планк назариясидан келиб чиқадиган хулосалар тажриба натижаларига тўла мос келади. Ёруғлик квантларининг ҳақиқатан мавжудлигини бошқа тажрибалар ҳам исботлади. Эндиликда Планк тенгламаси табиат ҳақидаги асосий қонунлардан бири деб тан олинди. Ушбу тенглама асосида спектрдаги ҳар қайси чизиққа мувофиқ келадиган ёруғлик энергиясининг квантини ҳисоблаш мумкин. Масалан, водород спектрининг H_α чизиғи учун E ни қуйидагича ҳисоблаймиз;

$$\lambda = 656{,}28 \text{ нм} = 0{,}656 \cdot 10^{-4} \text{ см}; \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

ёки

$$\nu = \frac{2{,}9977 \cdot 10^{10} \text{ см.сек}^{-1}}{0{,}656 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 4{,}58 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$$

$E=h\nu=6{,}624\cdot10^{-27}$ эрг·сек. $4{,}58\cdot10^{14}$ сек$^{-1}=3{,}03\cdot10^{-12}$ эрг.

1905 йилда А. Эйнштейн нурнинг энг кичик улуши — квантни *фотон* деб атади. Бир фотон энергияси $h\nu$ га тенг.

III.3. Атом тузилиши ҳақида классик таълимот

Атом юнонча сўз бўлиб «бўлинмас» маъносини англатади. Лекин атомнинг мураккаб система эканлигини М. Г. Павлов 1819 йилдаёқ айтиб ўтган эди. XIX асрнинг 80-йилларида Б. Н. Чичерин атом худди «Қуёш» системаси каби тузилган ва унинг марказига мусбат зарядли ядро жойлашган деб таърифлаган эди. А. М. Бутлеров 1886 йилда «атомлар бизга маълум кимёвий жараёнларда бўлинмас бўлиб қолсада, кейинчалик кашф этиладиган жараёнларда албатта бўлиниши керак» деган эди.

1896 йилда Беккерель радиоактивликни кашф қилди. 1904 йилда Дж. Томсон атомнинг барча қисмини мусбат заряд банд этади ва уни манфий зарядли заррачалар — электронлар ўраб туради деган фикрни айтди. Инглиз олими Эрнест Резерфорд тадқиқотлари натижасида атом тузилиши ҳақида планетар назария вужудга келди. Атомга қуйидагича таъриф бериш мумкин:

Атом — кимёвий элементнинг энг кичик заррачаси бўлиб, ўзида ўша элементнинг барча кимёвий хоссаларини мужассамлаштиради.

Атом электрнейтрал заррача бўлиб, у мусбат заряди ядро ва манфий зарядли электронлардан иборат. Атомнинг деярлик барча массасини ядро массаси ташкил этади. Атом ядроси нуклонлардан, яъни протон ва нейтронлардан тузилган. Бу назария дастлаб 1932 йилда Д. Д. Иваненко ва Е. Н. Гапон томонидан таклиф этилган.

Электрон массаси $m_0=9{,}11\cdot10^{-31}$ кг; унинг заряди электр зарядининг энг кичик миқдорини ташкил этади, унинг катталиги

$$e=1{,}6\cdot10^{-19}\ \text{Кл (Кулон) га тенг.}$$

Атомнинг радиуси ҳам жуда кичик: 10^{-10} м (ёки 10^{-9} нм). Масалан, водород атомининг радиуси 0,053 нм (нанометр) бўлса, кумуш атомининг радиуси 0,144 нм га тенг. Ядро радиуси эса 10^{-4}—10^{-5} нм чамасида бўлади, яъни атомникидан тахминан 10^5 марта (100000) кичикдир. Атом тузилиши назарияси яратилишида кимёвий элементларнинг оптик спектрларини текшириш катта аҳамиятга эга бўлди. 1911 йилда Э. Резерфорд атом тузилиши ҳақида ўзининг

планетар (ёхуд нуклеар) назариясини таклиф қилди. Бу назарияга мувофиқ атом марказида мусбат зарядли ядро мавжуд бўлиб, унинг атрофида электронлар ҳаракат қилади. Э. Резерфорднинг тадқиқотлари ядро физикасининг яратилишига асос бўлди.

Электрон заряди қийматини 1909 йилда Р. Малликен аниқлади. Протоннинг массасини эса Е. Гольштейн аниқлаган эди. Протон массаси водород атоми массасига тенг бўлиб чиқди. Нейтрон массаси ($1{,}6747 \cdot 10^{-27}$ кг) 1932 йилда Дж. Чедвик томонидан аниқланди.

III.4. Резерфорднинг атом тузилиши ҳақидаги нуклеар назарияси

Бу назария Э. Резерфорднинг олтин зар қоғозига α-заррачалар ёғдириш тажрибасига асосланади. Тажрибалар шуни кўрсатдики, ёғдирилган заррачаларнинг кўпчилиги олтин қоғоздан бемалол ўз йўлини ўзгартирмасдан ўтиб кетади, фақат баъзилари тўғри чизиқли йўлни ўзгартиради, бурилади, оғада, жуда оз қисми орқага қайтади. Олтин атоми марказида мусбат зарядли қисм — ядро бўлгандагина юқорида баён этилган ҳодиса содир бўлиши мумкин. Нуклеар назарияга кўра, электронлар ядро атрофида (худди планеталар қуёш атрофида айлангани каби) ҳаракат қилади.

Агар $\frac{mV^2}{r}$ орқали марказдан қочиш кучини, $\frac{e^2}{r^2}$ орқали марказга интилиш кучини ифодаласак,

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \qquad \text{(III.4)}$$

тенгламага эга бўламиз.

Классик электродинамика талабларига кўра бундай система барқарор бўлмаслиги керак, чунки электрон мусбат зарядли ядро атрофида эгри чизиқли ҳаракат қилиб айланар экан, у ўзидан узлуксиз энергия чиқара бориб, ниҳоят ядрога «қулаши», у билан бирикиши керак.

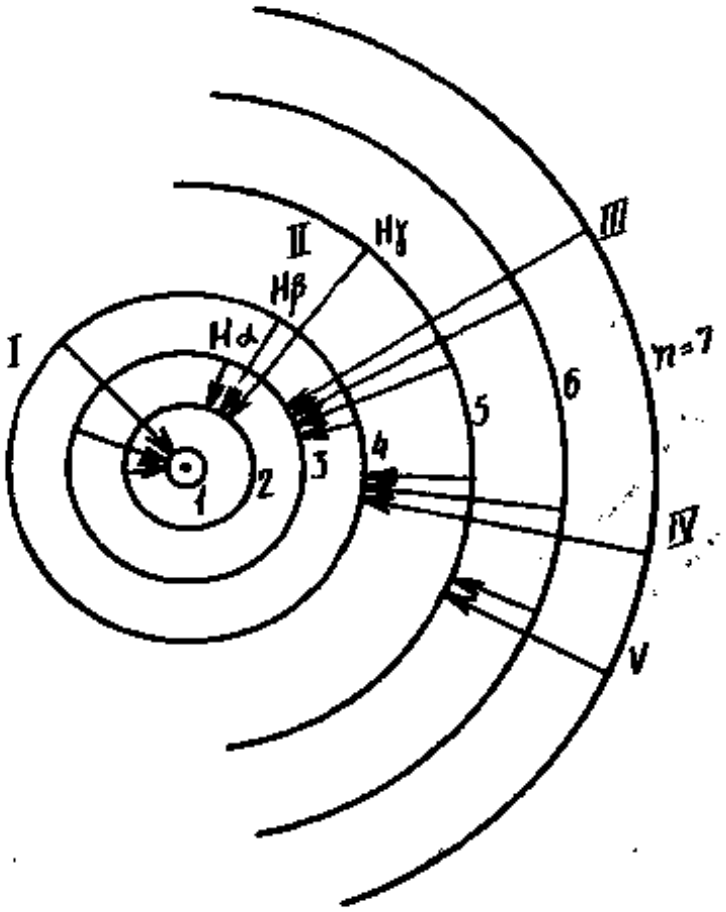
III.5. Нильс Бор назарияси

Нильс Бор 1913 йилда водород атомининг тузилиш назариясини таклиф қилди.

Н. Бор ўзининг назариясини яратишда Э. Резерфорд моделига ва Планкнинг квантлар назариясига асосланди. У Резерфорд назариясига энергиянинг айрим квантлар-

дан иборат эканлиги ҳақидаги Планк ғоясини киритиб, ўзининг муҳим постулатларини таърифлади.

Н. Борнинг I постулати. **Электрон атомда фақат квант назарияси рухсат этадиган орбиталар бўйлаб ҳаракат қилади.** Электрон квантланган турғун орбиталар бўйлаб ҳаракат қилганида ўз энергиясини ўзгартирмайди, атрофга энергия сочмайди ва ташқи муҳитдан энергия ютмайди.



III.4-расм. Н. Бор бўйича водород атомининг спектрал сериялари: I—Лайман сериясы, II—Бальмер сериясы, III—Пашен сериясы, IV—Брекет сериясы, V—Пфунд сериясы.

II постулат. **Электрон ядродан узоқ орбитадан ядрога яқин орбиталарнинг бирига ўтганида ўзидан энергия чиқаради.** Аксинча йўналишда ҳаракат қилганида эса, атом энергия ютади (III. 4-расм).

Н. Борнинг I постулатига мувофиқ квантланган орбита бўйлаб айланаётган электроннинг ҳаракат миқдори моменти mvr катталик жиҳатидан $\frac{h}{2\pi}$ га каррали бўлади, яъни:

$$mVr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \qquad \text{(III.5)}$$

стационар орбиталар учун n бутун сон қийматларига эга.

Н. Бор бу икки постулат асосида водород атомининг тузилишини тушунтирди, у спектроскопик текширишлар асосида олинган хулосалардан ва Э. Резерфорд формуласи $\frac{e^2}{r^2} = \frac{mV^2}{r}$ дан фойдаланиб, водород атомининг радиусини,

электроннинг турли орбиталардаги энергия қийматларини ҳисоблай олди. Водород атомининг ионланиш энергияси, радиуси, электрони айни орбитада турли ҳолдаги энергияси учун:

$$I = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2};\quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2};\quad E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \qquad \text{(III.6)}$$

кўринишидаги формулаларни келтириб чиқарди (бунда: I — ионланиш потенциали, m — электрон массаси, e — электрон заряди, π=3,14; h — Планк доимийлиги, n — электрон ҳаракат қилаётган орбита тартиб рақами, r — орбита радиуси, E—n чи орбитадаги электрон энергияси).

Н. Бор ҳисоблар натижасида электрон энергияси E_1 бўлган орбитадан энергияси E_2 бўлган орбитага ўтганида атом томонидан ютиладиган ёки E_2 дан E_1 га ўтганда чиқариладиган нурининг частотаси:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{nh} \qquad \text{(III.7)}$$

формулага мувофиқ ҳисобланиши мумкин эканлигини кўрсатди. Масалан, электрон ядродан узоқроқ орбитадан иккинчи орбитага ўтганда, ажралиб чиқадиган нурининг такрорлиги:

$$\nu_б = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\cdot\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad \text{(III.8)}$$

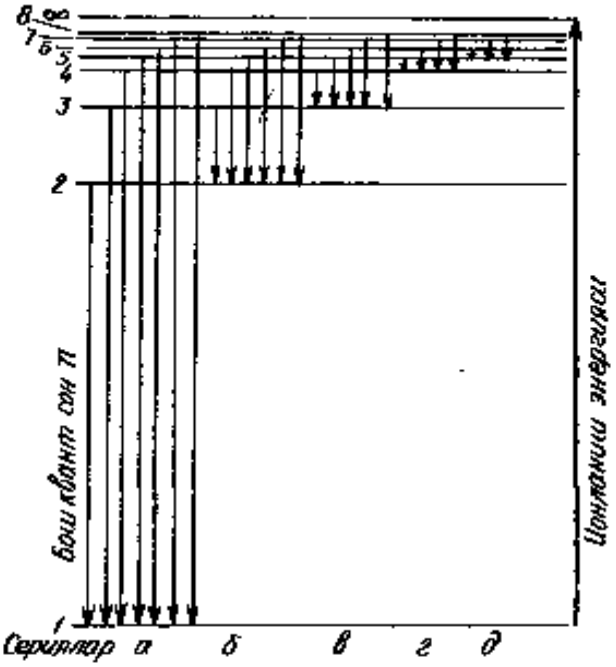
бу ерда, n=3,4,5 ва ҳоказо бўлиши мумкин. Бундай такрорликка эга бўлган спектрал чизиқлар водород спектрининг кўзга кўринувчан (ва яқин ультрабинафша) соҳасига таал-луқли бўлиб, *Бальмер серияси* деб аталади. Агар электрон тўртинчи, бешинчи ва ҳоказо орбиталардан учинчи орбитага ўтса, водород спектрининг инфрақизил соҳасига мувофиқ келадиган нурлар ажралиб чиқади (*Пашен серияси* ҳосил бўлади). Бунда:

$$\nu_п = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\cdot\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right);\quad \text{(бу ерда } n\text{=4, 5, 6,...)}$$

Агар электрон иккинчи, учинчи ва ҳоказо орбиталардан биринчи орбитага кўчса, водород спектрининг ультрабинафша соҳаси (*Лайман серияси*) келиб чиқади:

$$\nu_л = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\cdot\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right);\quad \text{(бу ерда } n\text{=2,3,4....)}$$

III.5-расмда водород атомида спектрал чизиқларнинг келиб чиқиши акс эттирилган.



III.5-расм. Водород атомида спектрал чизиқларнинг келиб чиқиши.

Лекин Н. Бор назарияси спектр чизиқларининг магнит ва электр майдонида таркибий қисмларга парчаланиш ҳодисасини (III. 2 қисмга қаранг) ва кўп электронли заррачаларнинг тузилишини тушунтира олмади. Н. Бор назариясига кўра атомда электрон ҳаракат қиладиган ҳар қайси орбита радиуси ўзгармас қийматга эга бўлиши, электрон айни орбитада аниқ тезлик билан ҳаракат қилиши, электроннинг ўзи аниқ ўлчамли заррача бўлиши керак эди. Лекин ҳақиқатда шундай эмас. Зоммерфельд ва бошқа олимлар Н. Бор назариясини ривожлантириб, водород атомининг магнит ва электр майдонидаги ҳаракатини тушунтира оладиган, бошқа элементлар атомларининг тузилишини баён этадиган назария яратдилар. Бу назарияга кўра, атомда электрон орбиталар фақат доира шаклидагина эмас, балки эллипс шаклида ҳам бўлиши мумкин. Лекин Бор-Зоммерфельд назарияси ҳам кўп электронли атомларнинг спектрларини изоҳ қила олмади.

Бу назарияда аниқланган камчиликларнинг асосий сабаби «микроолам» объектларига «макроолам» физикасини қўлланиши бўлди. Бу ишда изчиллик йўқ эди. Тез орада маълум бўлдики, электрон аниқ ўлчамли, аниқ тезлик билан ҳаракат қилувчи, фазода аниқ ўринни эгалловчи заррача эмас, у ҳам заррача, ҳам тўлқин хоссаларини намоён қилади. 1927 йилдан бошлаб атом тузилиши ҳақида замонавий таълимотга пойдевор қурилди.

III.6. Атом тузилиши ҳақидаги замонавий таълимот

Атом тузилиши ҳақидаги замонавий таълимот тўлқин механикаси ғояларига асосланади. Тўлқин механика микрообъектларнинг куч майдони таъсиридаги ҳаракатини ўрганади. Тўлқин механикаси XX асрнинг 20-йилларидан бошлаб ривожланди. Унинг ривожланишида Луи де

Бройль, В. К. Гейзенберг, П. Дирак, Э. Шредингер, В. А. Фок ва бошқа олимлар катта ҳисса қўшдилар.

Микрообъектларнинг хусусиятлари. Киши кўзи ёрдамида кўриш мумкин бўлган барча заррачалар макрооламни ташкил қилади. Микроолам объектлари эса, кўз билан ҳам, микроскоп ёрдами билан ҳам кўринмайди. Улар жумласига молекула, атом, электрон, протон, нейтронлар каби элементар заррачалар киради. Улар барча моддалар тузилишида структура бирликлар бўлади. Микрообъектларни энг муҳим хусусиятлари шундаки, улар ҳам заррача, ҳам тўлқин хоссаларини намоён қилади. Масалан, ёруғлик квантлари — фотонларда заррача (корпускуляр) хоссалар борлигини Столетов кашф этган фотоэффект ҳодисаси ва Комптоннинг ёруғликнинг ёйилиши эффекти номли тажрибалари асосида исбот қилинган, лекин интерференция ва дифракция ҳодисалари ёруғликнинг тўлқин табиатга эга эканлигини кўрсатди. Макроолам объектларининг хоссалари классик механика қонунлари асосида ҳам изоҳланади, чунки улар аниқ ўлчамли радиус, аниқ ўлчамли тезлик ва бошқа хоссаларга эга бўлиб, фазода аниқ ўринни эгаллайди. Уларнинг ҳолатини координата ўқлари ёрдамида аниқ белгилаш мумкин. Микроолам объектларининг жисмлари, масалан, электрон ҳаракат тезлиги, радиусларининг катта-кичиклиги ва ҳолатларининг координатлари маълум даражада эҳтимоллик билангина тавсифланиши мумкин. Тўлқин механика асосида икки принцип ётади. **Биринчиси** — «микроолам заррачагина эмас улар тўлқин ҳамдир», бу принцип де Бройль формуласи

$$\lambda = \frac{h}{mV} \qquad \text{(III.9)}$$

билан ифодаланади (бу ерда: m — заррача массаси, V — унинг тезлиги, h — Планк доимийлиги; h — $6{,}624 \cdot 10^{-34}$ Ж·сек, λ-заррачага мос келувчи тўлқин узунлиги).

Тўлқинсимон ҳаракат макросистема жисмлари учун ҳам тааллуқли, лекин улар ҳаракатининг тўлқин узунлиги жуда катта ва частотаси кичик бўлиши туфайли бундай ҳаракатни инобатга олмаса ҳам бўлади. Микроолам заррачаларининг тўлқин ўлчамлари (узунлиги ва частотаси) макроолам заррачаларникига тескари бўлиб, уларни ҳисобга олмаса бўлмайди. Частота катта бўлиши уларнинг энергияси ҳам катта бўлишига олиб келади.

Де Бройль формуласи олиб борилган тадқиқотлар натижасида исбот этилди. Профессор П. С. Тартаковский электронларнинг дифракцияга учраши мисолида де Бройль формуласининг тўғри эканлигини тасдиқлади. Кейинчалик, нейтрон, протон, гелий атоми, водород молекуласи ҳам дифракция ҳодисасига учраши кузатилди. Ҳозирда микроолам заррачаларининг тўлқин хусусиятларидан электронография, нейтронография ва бошқа соҳаларда кенг фойдаланилмоқда. **Иккинчи принцип** — Гейзенбергнинг ноаниқлик принципи бўлиб, бу принципга мувофиқ, электроннинг импульси ёки тезлиги қанчалик аниқлик билан топилса унинг координатлари (фазодаги ўрни) шунчалик ноаниқлик билан ўлчанади:

$$\Delta P_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi};\ \Delta P_y \cdot \Delta y \geq \frac{h}{2\pi};\ \Delta P_z \cdot \Delta z \geq \frac{h}{2\pi} \qquad \text{(III.10)}$$

III.7. Э. Шредингер тенгламаси

Микрообъектларнинг ҳолатини тўлқин функция (Ψ— функция) билан характерлаш мумкин, чунки Ψ— функция абсолют қийматларининг [яъни модули квадратининг ($|\Psi|^2$ нинг) ҳажм элементларига кўпайтмаси $|\Psi|^2 d\tau$ айни ҳажмда заррача бўла олишининг эҳтимоллигини кўрсатади. Ψ— функция тушунчаси фанга 1926 йилда Эрвин Шрёдингер томонидан киритилган. Классик механикада И. Ньютоннинг ҳаракат қонунлари қандай роль ўйнайдиган бўлса, тўлқин механикада Э. Шрёдингер тенгламаси ҳам худди ана шундай роль ўйнайди.

Шрёдингер электроннинг атомдаги ҳаракатини турғун тўлқин деб тасаввур қилди ва бу ҳаракат тенгламасига де Бройль принципини киритиб амплитудасининг квадратга кўтарилган қиймати фазонинг айни нуқтасида электроннинг бўлиб туриш эҳтимоллигини тавсифлайдиган тўлқин функция Ψ учун тенглама тузди.

Турғун тўлқин деб икки учи маҳкамланган торнинг сўнмас тебранишидан ҳосил бўлган тўлқинга айтилади. Бундай тўлқинни тавсифлаш учун қуйидаги дифференциал тенгламадан фойдаланилади:

$$\nabla^2\Psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \Psi = 0; \qquad \text{(III.11)}$$

$$\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}; \qquad \text{(III.12)}$$

бу ерда: λ— тўлқин узунлиги.

Агар λ ўрнига $\frac{h}{mV}$ қўйилса, тенглама (III.11) қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\nabla^2\Psi + \frac{4\pi^2 m^2 V^2}{h^2}\Psi = 0 \qquad \text{(III.13)}$$

Иккинчи томондан, системанинг тўлқин энергияси унинг потенциал ва кинетик энергиялари йиғиндисига тенг эканлигини, яъни энергиянинг сақланиш қонунини назарда тутсак:

$E = U + \frac{mV^2}{2}$ ёки $V^2 = 2\cdot\frac{E-U}{m}$ бўлгани учун юқоридаги тенглама қуйидаги шаклни олади:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\Psi = 0 \qquad \text{(III.14)}$$

Бу эса Шрёдингер тенгламасидир (бу ерда: U-потенциал энергия, E-умумий энергия, m-электрон массаси, Ψ—тўлқин функцияси). Бу тенгламани қуйидагича кўчириб ёзиш мумкин:

$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + U\right)\Psi = E\Psi$ ёки $\left(-\frac{h^2\nabla}{8\pi^2 m} + U\right)$ ни $\hat{H}$ билан ишораласак, $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ҳосил бўлади. (III.15)

Тенгламадаги $\hat{H}$ ифодаси *Гамильтон оператори* деб аталади. Шрёдингер тенгламаси 2-тартибли хусусий дифференциал тенгламадир. Уни ечиш заррачанинг тўлқин функциясини тенгламага қўйиб заррачага тўғри келадиган E ни топиш демакдир.

Тўлқин механикада «заррача массаси» (m), «заррача энергияси» $\left(E$ ёки $\frac{mV^2}{2}\right)$ «импульси mV» ва «ҳаракат миқдорининг моменти» (mVr) деган тушунчалар сақланиб қолади, лекин «заррача ҳаракатининг траекторияси» деган тушунча ўз маъносини йўқотади. Тўлқин функция (Ψ) нинг квадратга кўтарилган қиймати $|\Psi|^2 d\tau$ фазонинг айни $d\tau$ қисмида электроннинг бўла олиш эҳтимоллигини кўрсатади. Демак, электроннинг атомдаги ҳаракатини аниқ орбита бўйлаб айланиб турган шарнинг ҳаракати каби тасаввур қилиб бўлмайди, балки унинг ядро атрофидаги турли нуқталарда бўлиш эҳтимоллигини кўрсатувчи атом орбитал ёки «электрон булути» чегарасида ҳаракат қилади деб қараш ҳақиқатга яқин бўлади. Демак, атомдаги электрон турган нуқтани аниқ кўрсата олиш мумкин эмас,

фақат фазонинг у ёки бу нуқтасида электрон бўлиб туриш эҳтимоллигини аниқлай оламиз. Шуни назарда тутиб Шрёдингер тенгламаси ечимга эга бўлишини таъминловчи функцияни ифодалаш учун эски «орбита» сўзи ўрнига «орбитал» сўзи киритилган. Фазонинг қайси соҳаларида электроннинг бўлиш эҳтимоллиги катта бўлса, ўша соҳаларнинг ҳаммасини биргаликда электроннинг атомдаги бўла олиш жойи — орбитали деб тасаввур қиламиз.

III.8. Н. Бор постулатлари ва тўлқин механика

Н. Борнинг I постулати водород атомида турғун ҳолатлар мавжудлигини (III. 6 формула), II постулати эса такрорликлар шартини (унинг тенгламаси $E_2 - E_1 = h\nu$) ифодалайди. Бу икки қонуниятнинг тўғрилиги тажрибада тасдиқланган; улар квант назариясининг экспериментал асосини ташкил этади. Қонуниятлар тўлқин механикада ҳам ўз кучини сақлаб қолади, шу сабабли фақат микрообъектларнинг тўлқин хоссаларини ҳисобга олишга тўғри келади. Чунончи, электроннинг ядро атрофидаги ҳаракатига де Бройль ғоясини татбиқ қилиш натижасида Н. Борнинг I постулатини келтириб чиқариш мумкин. Водород атомининг бирор r-радиусини n- орбитасида V тезлик билан ҳаракат қилаётган электронга мос келувчи тўлқиннинг узунлиги λ бўлсин. Орбитанинг узунлиги $2\pi r$ га тенг. Бунда тўлқин узунлиги орбита бўйлаб бутун сон марта жойлашсагина (турғун тўлқин ҳолати), яъни тўлқинсимон ҳаракат узлуксиз даврий равишда давом этади ва шу сабабли ўша ҳолат барқарор бўлади. Демак, агар $2\pi r = n\lambda$ бўлса, бу ифодага де Бройль тенгламасидан $\lambda = \frac{h}{mV}$ ни қўйсак, Н. Борнинг I постулати тенгламаси келиб чиқади:

$$2\pi r = \frac{nh}{mV} \text{ ёки } mVr = \frac{nh}{2\pi} \qquad \text{(III.16)}$$

Тўлқин механикада турғун ва нотурғун ҳолат деган тушунчалар мавжуд (системанинг вақтга боғлиқ бўлмаган ҳолати турғун ҳолат, вақт билан ўзгарадиган ҳолати эса нотурғун ҳолат деб аталади).

Тўлқин механикаси фақат турғун ҳолатдаги системаларда у ёки бу конфигурациянинг вужудга келиш эҳтимоллигини аниқлай олади. Умуман, тўлқин функцияси ҳам вақтга, ва координатага ҳам боғлиқ. Турғун (барқарор) системалар учун тўлқин функциянинг фақат координатга боғ-

лиқ бўлган қисми муҳимдир. Кимёвий системалар ана шундай турғун системалар жумласига киради. Шунинг учун тўлқин функциянинг вақтга боғлиқ қисми тушириб қолдирилади. Микрообъектлар учун татбиқ қилинадиган тўлқин механиканинг барча қонуниятларидан классик механика қонуниятларига ўтиш мумкин. Дарҳақиқат, тўлқин механикада $\frac{h}{2\pi}$ катталиги ишлатилади, бу қиймат фақат микрообъектлар учун қўлланилади, агар уни нолга тенг деб қабул қилинса, тўлқин механика формулалари классик механика формулаларига айланади.

III.9. Квант сонлар

Фазонинг қайси қисмида микрозаррача бўлиб туриш эҳтимоллигини топиш учун Шрёдингер тенгламасини ечиб Ψ-нинг қийматини топиш керак, чунки микрозаррачанинг $d\tau$ ҳажмда бўлиш эҳтимоллиги $|\Psi|^2 d\tau$ га тенгдир.

Ψ-функцияси атомдаги бирор электроннинг хусусий тўлқин функцияси бўла олиш иш учун бу электроннинг маълум ҳолатларини ифодалаш керак. Бу ҳолатлар квант сонлар номини олган бутун сонларнинг турлича тўплами орқали ифодаланади; 1) бош квант сон (n); 2) орбиталь квант сон (l); 3) магнит квант сон (m). Бош квант сон тушунчаси фанга дастлаб 1913 йилда Н. Бор томонидан киритилди. Бош квант сон айни орбитанинг энергияси унинг ядродан узоқ ёки яқинлигига қай тарзда боғлиқ эканлигини тавсифлайди.

Бош квант сон n=1,2,3,4,5 ... (бутун ва мусбат рационал сонлар) қийматларга эга бўлади. Масалан, водород атомидаги электроннинг ядро билан боғланиш энергияси ифодасига бош квант сон киради:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 z^2}{n^2 h^2} \text{ ёки } E = -13{,}6\frac{z^2}{n^2} \text{ эВ.}$$

агар n=1 бўлса, E_1=—13,6 эВ, агар n=2 бўлса, $E_2 = -\frac{13{,}6}{4} =$

=—3,4 эВ бўлади. Кўрамизки, биринчи энергетик поғона n=1 да электрон ядро билан энг кучли боғланишга эга, иккинчи поғона (n=2) да боғланиш биринчи поғонадагига нисбатан 4 марта кучсиз; электрон, ядродан узоқлашган сари унинг ядро билан боғланиш энергияси камайиб, унинг хусусий энергия қиймати (тутуми) орта боради. Орбитанинг радиуси ҳам бош квант сонга боғлиқ. Масалан, водород атоми учун n=1 бўлганда r_1=0,053 нм,

$n=2$ бўлганида $r_2=0{,}053\cdot4=0{,}212$ нм; демак, ядродан узоқлашган сари орбитанинг «радиуси» бош квант сонининг квадратига пропорционал равишда катталашиб боради.

«Атомнинг асосий» (нормал) ва ғалаёнланган (ёки кўзғалган) ҳолати деган тушунча киритилган. Агар атомда электрон мумкин бўлган энергия тутумининг энг кичик қийматига эга бўлса, бундай ҳолат атомнинг асосий ҳолати дейилади. Атом асосий ҳолатда чексиз узоқ вақт тура олиши мумкин. Лекин атом ғалаёнланган ҳолатда жуда оз вақт (10^{-8}сек) бўлади. У ўз нур энергия квантини чиқаради, бу энергия эса спектрал чизиқларни ҳосил қилади.

Атомда электронлар учун энергетик қобиқлар K, L, M, N, O, P, ва Q ҳарфлари билан ифодаланади.

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$
K	L	M	N	O	P	Q

Кўп электронли атомларда ҳар бир бош квант сонлар энергиялари ўзаро яқин бўлган электронлари электрон қобиқларни ташкил қилади.

Орбитал квант сон тушунчаси фанга 1916 йилда А. И. Зоммерфельд томонидан киритилган. Орбитал квант сон (l) электрон орбиталнинг шаклини тасвирлайди. l нинг қиймати 0 дан $(n-1)$ га қадар бўлиши мумкин. Унинг қийматлари лотин алфавитининг кичик ҳарфлари билан кўрсатилади:

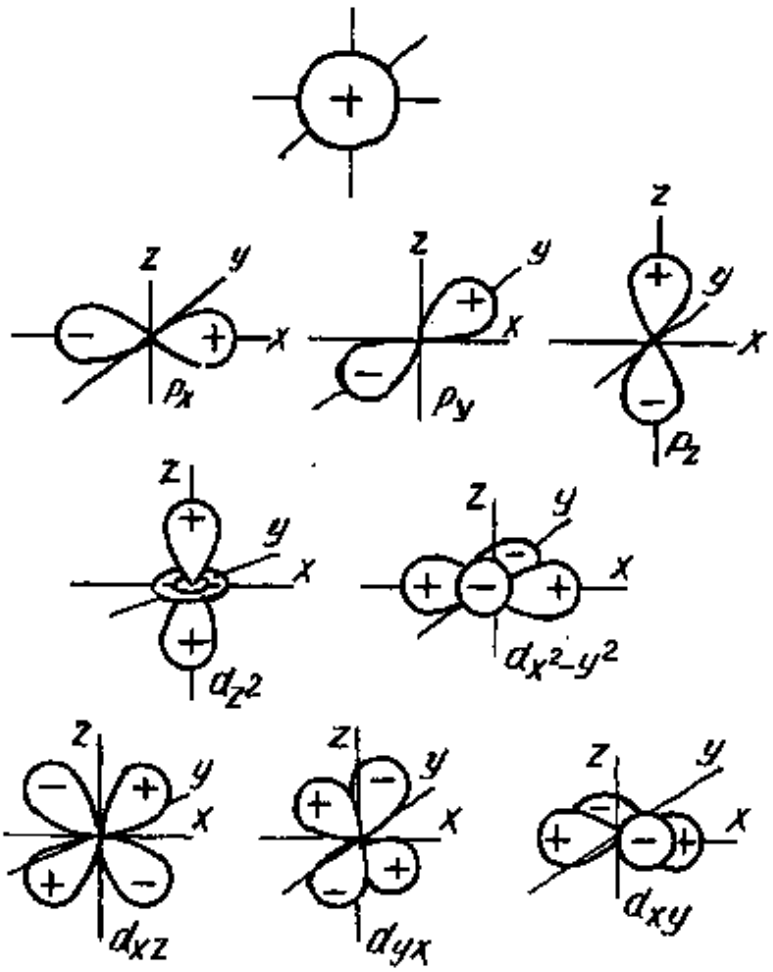
l нинг қийматлари 0, 1, 2, 3, 4, 5 ... бўлганда ҳарф белгиси, мос равишда, $s, p, d, f, g...h$ бўлади. Электрон ҳаракат миқдорининг орбиталь моменти M (механик момент) билан орбиталь квант сон орасида қуйидагича боғланиш мавжуд:

$$M=\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l-1)} \qquad \text{(III.17)}$$

Орбитал магнит момент ҳам l билан қуйидаги муносабатда бўлади: $\mu=\mu_{\text{Б}}\sqrt{l(l+1)}$; бу ерда $\mu_{\text{Б}}=\frac{eh}{4\pi mc}$ — Бор магнетони.

Юқорида ҳарф белгиси кўрсатилган баъзи орбиталларнинг шакллари III.6-расмда келтирилган.

s-қобиқнинг орбитали шар шаклига, p-қобиқчанинг орбиталлари гантель ёки ҳажмий саккиз рақами шаклига, d-қобиқчанинг орбиталлари кесими тўрт шапалоқли баргнинг ҳажмий шаклига, f-қобиқчанинг орбиталлари кесими олти шапалоқдан иборат бўлган баргнинг ҳажмий шаклига эга. Яна шуни айтамизки, орбиталнинг шаклини Шрё-

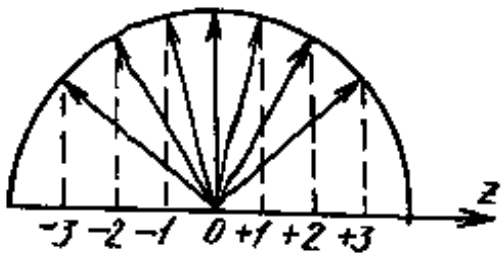


III.6-расм. Водородсимон атомларда *s*-, *p*- ва *d*-орбиталларнинг фазовий шакллари.

дингер тенгламасини ечиш натижасида топилган Ψ функциянинг $|\Psi|^2 d\tau = 1$ га яқин қийматларидан иборат нуқталарнинг математик ўрни деб тасаввур қилмоқ керак. Масалан, $l=0$ бўлганда (яъни *s*-орбитал учун) $|\Psi|^2 d\tau = 1$ бўлган ҳолатда орбитал сферик симметрик шар шаклига эга, унда тўлқин функциясининг барча қиймати фақат мусбат ишорали бўлиб, бу шар сиртининг ўзида электрон зарядининг қарийб 90% миқдори жойланганлигини кўрсатади. Ҳар бир қобиқда бўладиган қобиқчалар хили бош квант сони қийматига тенг:

Қобиқ тартиб сони, *n*	Қобиқчалар сони, *l*	Қобиқчалар хиллари
1	0	1*s*-қобиқча
2	0,1	2*s*- ва 2*p*- қобиқчалар
3	0, 1, 2	3*s*-, 3*p*- ва 3*d*- қобиқчалар
4	0, 1, 2, 3	4*s*-, 4*p*-, 4*d*- ва 4*f*- қобиқчалар
5	0, 1, 2, 3, 4	5*s*-, 5*p*-, 5*d*-, 5*f*-, 5*g*-қобиқчалар ва ҳоказо.

Магнит квант сони атомлардаги спектрал чизиқларнинг магнит майдонида тақсимланишини тушунтириш учун киритилган.



III.7-расм. Электроннинг орбитал ҳаракат момент миқдорининг квантланиши.

Магнит квант сон — электроннинг атомдаги механик орбитал ҳаракат моменти векторининг бирор ташқи магнит майдони йўналишига туширилган проекциясини акс эттиради:

$$M_z = \frac{m \cdot h}{2\pi} \qquad \text{(III.18)}$$

Бу ерда: М — электроннинг механик моменти M нинг Z йўналишига проекцияси қиймати III. 7-расмда (7 та f — орбиталлардаги электронларнинг мумкин бўлган йўналишлари) тасвирланган. Хулоса қилиб айтганда, магнит квант сони ташқи магнит майдонига киритилган атомдаги электрон қобиқчаларнинг неча хил ҳолатда (орбиталлар хили) бўлиши мумкинлигини тасвирлайди:

Қобиқчалар хили, l	Магнит квант сон қийматлари	Фазовий йўналиш хиллари
s(l=0)	0	Битта s-орбитал
p(l=1)	+1,0 -1	Учта p_x-, p_y- ва p_z- (x, y ва z координата ўқлари йўналишидаги) орбиталлар
d(l=2)	+2,+1,0,-1,-2	$d_{x^2-y^2}$- ва d_{z^2}-орбиталлар (x, y ва z-ўқлари йўналишида жойлашган); d_{xy}, d_{xz} ва d_{yz}-орбиталлар (x, y, z ўқлар оралиғидаги йўналишларда жойлашган)
f(l=3)	+3,+2,+1,0,-1,-2 -3	Етти хил йўналиш бўйича жойлашган (улар III.7-расмда акс эттирилган).

Магнит квант сонининг қийматлари орбитал квант сонлар катталиги асосида $+l$ ва $-l$ оралиғидаги бутун сонлардан ташкил топган, мумкин бўлган қийматлар сони жами бўлиб $(2l+1)$ қийматни қабул қилиши мумкин. Бинобарин, бош квант сонга мувофиқ келадиган

барча ҳолатларнинг (орбиталларнинг) сони қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 1+3+5+...+(2n+1)$$

Бу айтиб ўтилган учта квант сон (n, l, m) Шрёдингер тенгламасининг бир электронли система учун олинган ечимларида намоён бўлган. Лекин атом спектрларининг нозик тузилишини текшириш шуни кўрсатдики, электроннинг атомдаги барча ҳолатларини характерлаш учун бу уч квант сон етарли эмас. Электрон, протон ва нейтронларда яна ўзига хос ички хусусий эркинлик даражаси мавжудлиги аниқланди. Бу ҳаракатнинг миқдори заррачанинг орбитал ҳаракати билан алоқадор эмас. Заррачанинг хусусий механик ҳаракат миқдор моменти *спин* деб аталади. Ҳар бир электрон ўзининг спинига эга, бу унинг массаси ёки заряди каби хусусий фундаментал хоссасидир. Электроннинг спин моменти қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$M_s = \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad \text{(III.19)}$$

бу ерда: $s = \frac{1}{2}$

Спиннинг Z ўқига бўлган проекцияси:

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \qquad \text{(III.20)}$$

m_s — заррачанинг спин квант сони. Унинг қиймати $\pm\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$.

Демак, спин квант сони фақат иккита $\left(+\frac{1}{2}\right.$ ва $\left.-\frac{1}{2}\right)$ қийматга эга бўлиши мумкин. Бу икки қиймат орасидаги айирма $\frac{h}{2\pi}$ га тенг. Мусбат ёки манфий спин сон қиймати спиннинг ҳаракат йўналишига боғлиқ. Спин туфайли айни поғоначага жойлашиши мумкин бўлган электронларнинг максималь сони орбиталларнинг сонидан 2 марта кўп бўлади.

Бош квант сон n бўлганда орбиталларда жойлашиши мумкин бўлган электронларнинг максимал сони:

$$N_{\text{электрон}} = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5...+(2n-1) = 2n^2 \text{ га тенг.}$$

III.1-жадвал

Электронларнинг ҳолатини тавсифловчи тўртгала квант сонлар характеристикаси

Квант сони	Ишораси	Қиймати	Илова
Бош квант сон	n	1,2,3,...∞	K,L, M, N, O,,, ҳарфлар билан ишораланадиган электрон қаватларга мувофиқ келади. Электронни атом ядросидан қанчалик узоқда эканлигини тавсифлайди. Электрон энергияси асосан бош квант сонга боғлиқ.
Орбитал квант сон	l	0,1,2,3,$(n-1)$	Электрон ҳаракат миқдори моментининг ёки электрон булут зичлигини фазовий тақсимланишини тавсифлайди. Электрон энергиясига ҳам маълум даражада боғлиқ.
Магнит квант сон	m	$+l$,0,$-l$	Электрон ҳаракат миқдори моментининг ўқига бўлган проекциясини тавсифлайди. Магнит майдонидан ташқарида электрон энергияси магнит квант сонига боғлиқ эмас. Электрон ҳаракат миқдорининг ҳар қайси проекцияси ўзига хос маълум шаклдаги электрон булут зичлигини тавсифлайди.
Спин квант сон	m_s	$+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	Электроннинг хусусий механик ҳаракат миқдори моментини тавсифлайди.

Электроннинг спини чизиқча билан ишораланади. Агар спин мусбат қийматли $\pm\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$ га эга бўлса, уни юқорига қараган стрелка билан, манфий қийматли $-\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$ бўлса, уни пастга йўналган стрелка билан кўрсатилади. Бир хил

ишорали икки спин ўзаро параллел спинларни ташкил қилади, қарама-қарши ишорали икки спин ўзаро антипараллел спинлардир.

Паули принципи. 1925 йилда Паули принципи таърифланди: **бир атомда тўрттала квант сонлари бир-бирининкига тенг бўлган иккита электрон бўла олмайди.** Шунга кўра, бир орбиталда параллел спинли икки электрон биргаликда мавжуд бўла олмайди. Бундай электронларни жуфтлашмаган ёки якка электронлар дейилади. Антипараллел спинли иккита электрон битта орбиталда бўла олади: ↑↓. Бундай электронларни жуфтлашган электронлар ёки электрон жуфтлар деб аталади. Битта орбиталга иккитадан ортиқ электрон жойлаша олмаслиги сабабли атомда электронларнинг орбиталларда максимал жойлашиши қуйидаги ҳолатлар билан тавсифланади:

s — ҳолат: бир орбиталда 2 та электрон бўлади (яъни s^2—↑↓),

p — ҳолат: учта орбиталда 6 та электрон бўлади (яъни p^6— ↑↓ ↑↓ ↑↓),

d — ҳолат: бешта орбиталда 10 та электрон бўлади (яъни d^{10}— ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓),

f — ҳолат: еттита орбиталда 14 та электрон бўлади (яъни f^{14} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓).

Электронларнинг қобиқчаларда жойлашишини тавсифлаш учун энергетик қобиқ тартиб рақами бош квант сон билан кўрсатилади, унинг кейинидан айни қобиқчанинг ҳарф белгиси ёзилади, унинг устига (ўнг томонига) электронлар сони араб рақамлари билан ёзилади. Бундай ифода *атомнинг электрон конфигурацияси* деб юритилади. Масалан, водород атом учун $1s^1$, гелий атоми учун $1s^2$ кўринишида ёзилади.

Атомда электрон қобиқларнинг тузилиши. Атомда электронларнинг жойлашиши Паули принципидан ташқари, яна қуйидаги икки принципга мувофиқ келиши керак.

1. Энергиянинг минимумга интилиш принципига биноан, қобиқчаларнинг электронлар билан тўлиб бориши қобиқча энергиясининг катталашиб бориши тартибида амалга ошади. Аввал $1s=(n+l=1+0=1$ бўлади), кейин $2s=(n+l=2)$, $2p=(2+l=3)$, $3s=(3+0=3)$, $3p(3+1=4)$ ва ҳоказо қобиқчалар тўлиб боради, яъни қобиқча энергиясининг ўсиб бориши тартибини кейинги амалларда В. М. Клечковский қоидасига асосланиб топамиз.

2. Электронларнинг қобиқчаларни эгаллаш тартибини *В. М. Клечковский қоидаси* асосида аниқлаш қулай: электронларнинг қобиқчаларни эгаллаш кетма-кетлиги айни қобиқчанинг бош ва орбитал квант сонлар йиғиндилари ортиб бориш тартибида бўлади. Яъни икки қобиқчанинг қайси бири учун $l+n$ йиғиндиси кичик бўлса, шу ҳолатда турган электроннинг энергияси минимал қийматга эга бўлади; агар бир неча қобиқчалар учун $l+n$ йиғиндиси бир хил бўлса, бош квант сони кичик бўлган қобиқча минимал энергия қийматига эга бўлади.

М и с о л. Ихтиёримизга берилган $3d$- ва $4s$-қобиқчаларнинг қайси бири электрон билан биринчи навбатда тўлиб боради?

Е ч и ш. Берилган $3d$-қобиқча учун $n=3$ ва $l=2$. Демак, $n+l$ йиғинди $3+2=5$ га тенг. $4s$-қобиқча учун $n=4$ ва $l=0$, бинобарин $n+l=4$ га тенг. Демак, биринчи навбатда электрон $4s$-қобиқчага жойланади.

3. Х у н д қ о и д а с и. Унга кўра, *айни поғоначада турган электронлар мумкин қадар жуфтланмасликка,* яъни *спинларнинг йиғиндисини мумкин қадар катталаштиришга интилади.* Масалан, p-қобиқчага уч электронни 2 усул билан жойлаш мумкин:

1) ёки 2)

албатта биринчи усул амалга ошади, чунки биринчи усулда спинлар йиғиндиси $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}=1{,}5$, иккинчи усулда эса $\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$ га тенг.

III.10. Атомларнинг электрон конфигурацияларини тузиш

Юқорида айтилгандек, атомда электронларнинг энергетик қобиқчаларда жойлашишини акс эттирадиган ёзув шу элементнинг электрон конфигурацияси деб аталади.

Электронларнинг қобиқчаларда жойлашиш тартиби юқорида келтирилган Клечковский қоидасига бўйсинишини айтиб ўтган эдик. Қобиқчаларнинг электронлар билан эгалланиш тартибини қуйидагича келтириб чиқариш мумкин.

1. Энергетик қобиқчаларни бош квант сонининг ортиб бориш тартибида Д. И. Менделеев даврий системасидаги еттита даврга тегишли еттита энергетик қобиқ кўринишида ёзиб чиқамиз;

2. Ҳар бир қобиқча учун уларнинг бош квант сон (n) лари билан орбитал квант сон (l)лар йиғиндиларини ёзиб чиқамиз:

3. Бу қийматларнинг йиғиндиси ортиб бориш тартибида қобиқчаларнинг кетма-кетлик тартибини ёзамиз;

4. Сони айни элементнинг тартиб номерига тенг бўлган электронларини топилган қатордаги қобиқчалар белгиларнинг ўнг томонининг юқорисига (даража кўрсатиладиган ўринда) ёзилади;

5. Ҳар қайси қобиқчанинг график тасвирини ячейкалар ёрдамида ёзилади.

Юқорида кўрсатилган амаллар кетма-кетлигини қуйидаги жадвал шаклида акс эттирамиз:

1 - а м а л	2 - а м а л
1s	1;
2s, 2p	2, 3;
3*s*, 3*p*, 3*d*	3, 4, 5;
4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*;	4, 5, 6, 7;
5*s*, 5*p*, 5*d*, 5*f*, 5*g*;	5, 6, 7, 8, 9;
6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g*, 6*h*	6, 7, 8, 9, 10, 11;
7*s*, 7*p*, 7*d*, 7*f*, 7*g*, 7*h*, 7*k*;	7, 8, 9, 10, 11, 12, 13;
8*s*, 8*p*, 8*d*, 8*f*, 8*g*, 8*h*, 8*k*, 8*l*;	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15,

3-амал натижасини ёзишда ($n+l$) йиғиндилари бир хил бўлган қобиқчалар жойлашиш тартиби бош квант сонининг ортиб бориш тартибида бўлишини ҳисобга олиб, қуйидаги қаторни келтириб чиқарамиз:

$1s<2s<2p<3s<3p<4s\lesssim 3d<4p<5s\lesssim 4d<5p<6s\lesssim 4f\lesssim 5d<6p<7s\lesssim 5f\lesssim 6d<7p<8s\lesssim 5g\lesssim 6f\lesssim 7d<8p....$

Ҳар қайси қобиқда бўла оладиган электронларнинг максимал сони $2n^2$ га тенг (бу ерда n қобиқ номери), 32 та электронли қобиқ лантаноидлардан кейинги элементларда учрайди. Лантангача бўлган элементларнинг тўртинчи қобиғидаги электронлар сони 18 тадан ошмайди.

Энди элемент атомининг электрон конфигурациясини тузиш мумкин. Мисол учун Se нинг электрон конфигурациясини ёзайлик: бу элемент даврий жадвалда VI гуруҳда 34-ўринда туради, унинг электрон конфигурацияси қуйидагича ёзилади:

^{34}Se

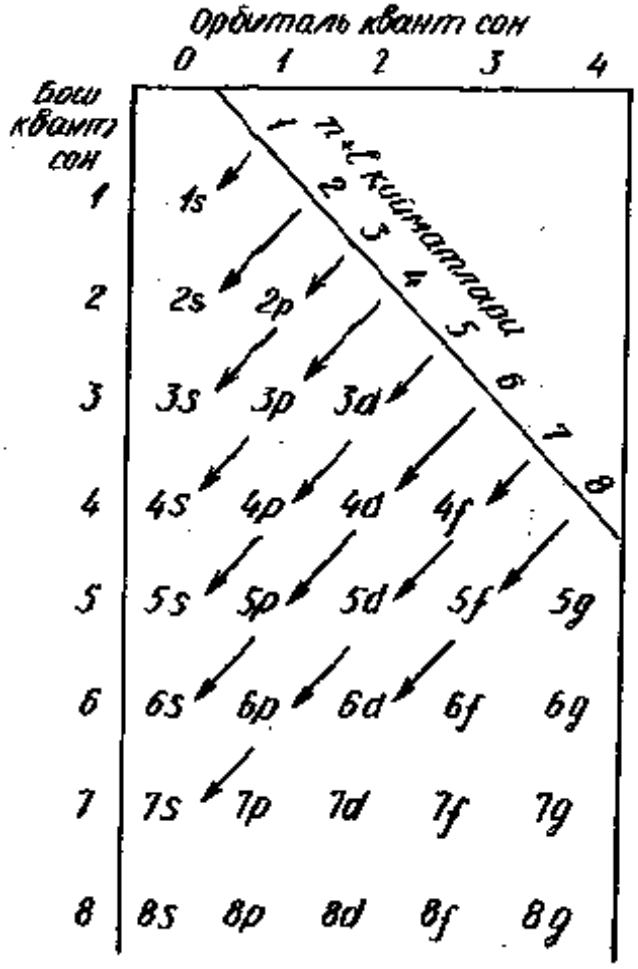
$1s^2 2s^2 2p^6 3p^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

Электронлар билан тўлган қобиқчаларни Клечковский қаторида қолдирмай шу қобиқчанинг бош квант сонига тенг бўлган бошқа қобиқчалар давомида ёзиш мумкин, унда:

^{34}Se

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Бундай ҳолда ёзиш тугалланган қобиқни ҳамма қобиқчаларини бир тўплам ҳолига келтириш ва валент қобиқ электронларини ёнмаён ёзиш формулани ўқиш учун қулайлик туғдиради. III. 8-расм бош ва орбитал квант сонларнинг ўзгариб бориши билан қобиқчаларнинг электронлар билан ишғол этилиш тартибини акс эттиради. Қисқароқ шаклда элемент формуласидан кейин шу элементдан олдин жойлашган нодир газнинг белгисини кўрсатиб, қолган қобиқчалардаги электронлар ёзилади:



III.8-расм. Бош ва орбитал квант сонлар қийматлари ўзгариб бориши билан энергетик қобиқчаларда электронлар жойлашиши орасидаги боғланиш схемаси

$$^{34}Se\ [^{18}Ar]\ 3d^{10}4s^24p^4$$

яъни селеннинг 18 та электрони тугалланган 3 энергетик қобиқдан ташқари 16 та электрони $3d^{10}4s^24p^4$ қобиқчаларга жойлашган. Элемент атомининг валент қобиғидаги электронлар ҳолатини қуйидагича акс эттирамиз:

^{34}Se ... $4s^24p^4$ учун $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\ }$ бўлади.

Мисол. W элементининг электрон конфигурациясини тузинг.

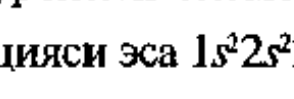
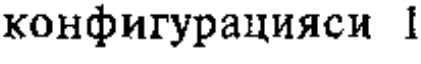
Е ч и ш . W нинг тартиб рақамига қараб, ядро заряди 74 эканлигини аниқлаймиз. Вольфрамнинг конфигурацияси: ^{74}W учун $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5p^65d^46s^2$ Қисқароқ шаклда эса: ^{74}W:$[^{54}Xe]4f^{14}6s^25d^4$.

III.11. *s*-, *p*-, *d*- ва *f*- элементлар

Энди даврий системадаги элементлар атомларида энергетик қобиқчаларнинг электронлар билан тўлиб бориш тартибини кўриб чиқамиз. Ҳар қайси қобиқда жойлана оладиган электронларнинг максимал сони $N=2n^2$ формула билан ифодаланишига кўра, атомнинг биринчи қобиғидаги электронларнинг максимал сони $N=2\cdot1^2=2$ дан ортиқ бўла олмайди. Шунинг учун, даврий системанинг 1 — элементи водородда битта электрон биринчи қобиқда ва иккинчи элементи — гелийда ҳам иккита электрон биринчи қобиқда бўлади. Бинобарин, водород атомининг электрон конфигурацияси $1s^1$ билан ифодаланади. Унинг ядро заряди +1. Кимёвий реакция жараёнида водород атоми ўзининг ягона электронини бошқа элементларга бериб, мусбат ион H^+ ни ҳосил қилади. Атомлардаги биринчи энергетик қобиқнинг электрон сиғими иккига тенг бўлганлиги сабабли водород атоми ўзига яна битта электрон қўшиб олиб, электронлар сонини 2 га етказиши мумкин. Бу ҳолда водород атоми манфий бир зарядли водород аниони H^-га айланади. Бунга CaH_2 мисол бўла олади.

Иккинчи элемент — гелий. Унинг тартиб номери $Z=2$, бинобарин, ядро заряди ҳам +2 дир. Унинг электрон конфигурацияси $1s^2$ билан ифодаланади. Гелий атомининг сиртқи электрон қобиғидаги электронлар сони $N=2n^2$ формуласига мувофиқ $N=2\cdot1^2=2$ га тенгдир. Шунинг учун гелийнинг сиртқи электрон қобиғи тугалланган ҳисобланади, бунга асосланиб гелий атоми барқарор эканлигини изоҳ қила оламиз. Гелий билан биринчи давр тугайди.

Учинчи элемент — литий атомининг электрон конфигурацияси $1s^22s^1$ ёки $[^2He]$ $2s^1$ бўлиб, унда гелийнинг тугалланган қобиғи сақланиб қолади; бу қобиққа литий атомидаги учта электроннинг иккитаси жойлашади: учинчи электрон атомнинг иккинчи энергетик қобиғида бўлади. Бу қобиқда жойлаша оладиган электронларнинг максимал сони $N=2\cdot2^2=8$ га тенг бўлиб, улардан иккитаси *s* — электрон ва олтитаси *p* — электронлардир. Шунга кўра литий атоми барқарор ҳолатга эга бўлиши учун у еттита электрон қабул қилиб олиши ёки битта электрон бериши

керак. Албатта, еттита электрон қабул қилишдан кўра, битта электрон бериш осон бўлгани учун литий атоми ўзидан бир электронни йўқотади. Бу ҳолда унинг ички 1*s* — қобиғи ионнинг сиртқи қобиғи бўлиб қолади; натижада, литий атоми литий иони Li^+ га айланади. Иккинчи даврнинг иккинчи элементи бериллий атомининг электрон конфигурацияси $1s^22s^2$, учинчи элемент бор B атоминики $1s^22s^22p^1$, тўртинчи элемент углерод атомининг электрон конфигурацияси эса $1s^22s^22p^2$ ёки  — дир. Улардан кейин келадиган азот, кислород ва фтор элемент-ларига ўтганда атомни иккинчи қобиқнинг *p*-қобиқчасидаги электронлар сони ҳар сафар биттадан ортиб боради: ниҳоят, иккинчи даврнинг саккизинчи элементи нодир газ — неон атомида *p* — қобиқчадаги электронлар сони 6 га етади, натижада саккизта электрони бўлган иккинчи тугалланган қобиқ ҳосил бўлади. Неон атомининг электрон конфигурацияси $1s^22s^22p^6$ яъни  ёки $[^2He]2s^22p^6$ шаклида ифодаланади.

Демак, биринчи давр элементлари атомларида фақат битта электрон қобиқ бўлади, иккинчи давр элементларида эса электрон қобиқлар сони иккига тенг (1s ва 2s2p), учинчи давр элементлар атомларида учта электрон қобиқ бўлади ва ҳоказо, яъни *давр тартиб рақами электрон қобиқлар сонига тенгдир.*

Шунинг учун ҳар қайси давр чегарасида элементнинг тартиб рақами ортган сайин электронларнинг ядрога тортилиш кучи катталаша боради: натижада айни даврда чапдан ўнгга ўтган сайин *элемент атомининг радиуси кичиклашади.* Масалан, иккинчи давр ичида литийдан фторга ўтган сайин элементнинг атом радиуси 0,157 нм дан 0,064 нм га қадар камаяди. Шунинг натижасида элементнинг металлик хоссалари сусайиб, металлмаслик хоссалари кучайиб боради; фторга келиб металлмаслик хосса энг юқори даражага кўтарилади. Литий атоми ўзининг валент қобиқчасидаги бир электронини осонлик билан беради, лекин атомларнинг сиртқи қобиғида электронларнинг сони ортган сайин атомнинг электрон бериши қийинлаша боради. Масалан, электрон конфигурацияси $1s^22s^22p^2$ бўлган углерод атоми учун электрон бериш ва электрон қабул қилиш хоссалари деярли бир хил. Кислород атомида электрон қабул қилишга мойиллик кучли. Фтор эса реакция мобайнида мусбат зарядли ҳолатни намоён қила олмайди.

Иккинчи давр элементи кимёвий реакция жараёнида ўзига электрон қабул қилиб 2-қобиқдаги электронлар сони саккизтага етганида унинг атом конфигурацияси неон атоми конфигурациясига ўхшаш бўлади.

Учинчи давр элементлари реакция жараёнида ўзининг 3-қобиғидаги барча электронларини берса, унинг атоми ҳам неон конфигурациясига эга бўлади. Масалан, тартиб рақами Z=11 ва конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ бўлган натрий атоми ўзининг бир электронини берганда 1-қобиқда иккита ва 2-қобиғида саккизта электрон қолиб, ион неон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6$ га эга бўлади. Агар бирорта учинчи давр элементининг сиртқи қобиғига электронлар қўшила бораверса, бу элемент атоми аргон атомининг конфигурациясига эга бўлади. Лекин учинчи давр тугаса-да, учинчи қобиқ электронлар билан батамом тўлмайди — бешта $3d$-қобиқча бўш қолади. Учинчи давр чегарасида чапдан ўнгга ўтган сари элементларнинг атом радиуслари кичиклашади, шунга кўра элементларнинг электрон қабул қилиб олиш қобилияти ортиб, электрон бериш мойиллиги камая боради.

IV давр калий элементи (Z=19) дан бошланиб криптон (Z=36) билан тугайди. Унда 18 та элемент бўлиб, улар даврий системада икки қаторга жойлашган.

Калий атомининг 1-қобиғида иккита, 2- ва 3- қобиқларида саккизтадан, 4-қобиғида битта электрон бор: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Калийдан кейинги кальций элементи атоми 4-қобиғида иккита электрон бўлади. Кальцийдан кейинги 21-элемент скандий атомида электронларнинг жойлашиши кичик давр элементларидаги тартибдан фарқ қилади. Бунда қўшимча гуруҳча элементи скандийдан бошлаб $3d$ — қобиқча электронлар билан тўлиб боради:

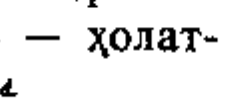
$$^{21}\mathrm{Sc}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 \text{ ёки } [^{18}\mathrm{Ar}]\ 3d^1 4s^2$$

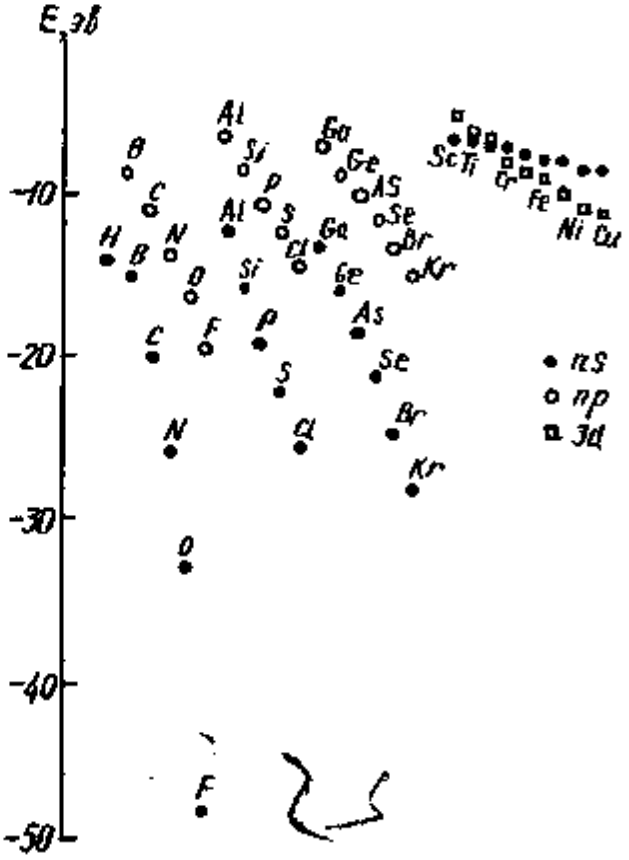
яъни энг кейинги 21-электрон $3d$-қобиқнинг d-қобиқчасига жойлашади. Скандийдан кейинги элемент титан атомининг $3d$-қобиқчасида иккита, ванадийникида учта электрон жойлашади:

$$^{23}\mathrm{V}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2 \text{ ёки } [^{18}\mathrm{Ar}]\ 3d^3 4s^2$$

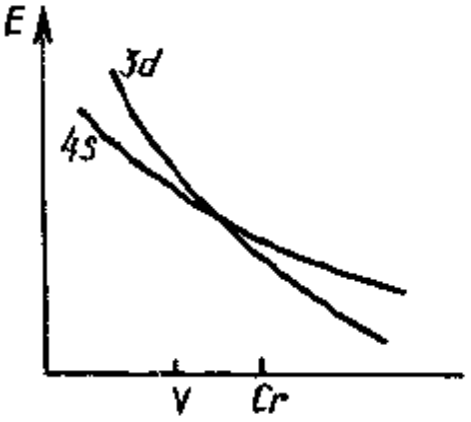
Ванадийдан кейинги хром элементида $3d$-электрон қобиқча энергиясининг камайиши (III.8-расм) юз беради: унинг $4s$-қобиқчасида биттагина электрон қолиб, $3d$-қобиқчасида 5 та электрон бўлади:

^{24}Cr
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ёки
$[^{18}Ar]\ 3d^5 4s^1$

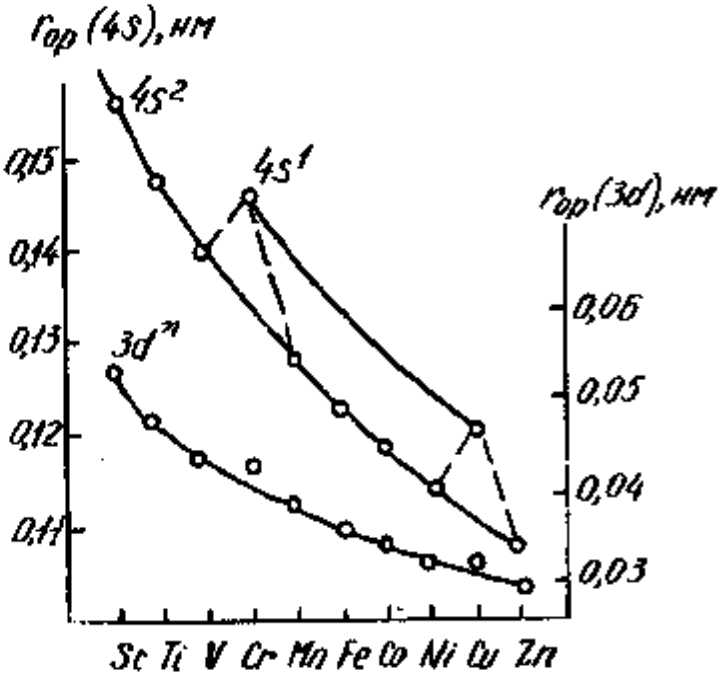
Хром элементи атомидаги ташқи валент қобиқчаларида электронлар жойлашишида бўлган ўзгаришни қуйидагича тасвирласак  — ҳолатдан  вазиятга ўтганда *d*-қобиқча электронлар билан ярим тўлган ҳолат юзага келади. 3*d*-қобиқча орбиталларида электронлар сони кўпая бориши билан бир вақтнинг ўзида атомнинг ядро заряди ҳам ортиб боради ва *d*-қобиқча энергияси пасая боради, ядрога бу қобиқчадаги электронларнинг тортилиши кучая боради. Бу ҳолат III.9- ва III.10-



III.9-расм. I—IV давр элементларида *ns*-, *np*- ва 3*d*-қобиқчалар энергияларининг ўзгариши.



III.10-расм. Ядро заряди ортиб бориши билан 3*d*- ва 4*s*-электронлар энергиясининг ўзгариши.



III.11-расм. IV давр элементларида 3*d*- ва 4*s*-қобиқчалар энергиясининг ўзгариши.

расмларда ванадий атомларида 4*s*- ва 3*d*- қобиқчалар энергиялари ўзаро яқинлашиши, хром элементи атомида 3*d*-қобиқчада электронлар жойлашиши энергетик жиҳатдан афзалроқ бўлиши кўринади. Бундай вазиятда атомдаги электронлар спинларининг йиғиндиси максимал қийматга эга бўлади (Гунд қоидаси ҳам бундай вазият турғун бўлишини таъкидлайди). *d*-орбиталларнинг ҳаммаси бир хил миқдорда электронларга эга бўлиши электрон қобиғида заряд тақсимланишининг симметрияси юқорилашишига олиб келади, бу ҳолат ҳам бундай системанинг энергетик афзаллигини тушунтира олади, чунки ҳар қандай системада симметриянинг юқори бўлиши унинг турғунлигини оширади.

III.11-расмда I-оралиқ элементлар қаторида хром ва мис элементларининг 4*s*-орбиталларининг радиуси бошқа элементларникига қараганда фарқ қилиши акс эттирилган.

Даврий системада *ns*-электроннинг $(n-1)d$-қобиқчага ўтиши 10 та элемент атомларида кузатилади. Уларнинг ҳар бири учун *s*- ва *d*-қобиқчалар энергияларининг бир-бирига яқинлашиши кузатилса ҳам, заряд симметриясининг юқорилашиши мунтазам тавсифга эга эмас (масалан, бу қоида Мо учун бажарилса ҳам, вольфрам учун амалга ошмайди).

Даврий системадаги *d*-элементларда электронларнинг $ns \rightarrow (n-1)d$ кўчишидан ташқари $(n-2)f$-қобиқчадан $(n-1)d$-қобиқчага электрон кўчиши ҳам содир бўлади. Бундай ҳолатлар лантаноидлар оиласида иккита элементда: Ce(Z=58 да $4f^2 6s^2$ ўрнига $4f^1 5d^1 6s^2$) ва Gd(Z=64 да $4f^8 6s^2$ ўрнига $4f^7 5d^1 6s^2$) элементларида, яна актиноидлар оиласидаги Th(Z=90 да $5f^0 7s^2$ ўрнига $6d^2 7s^2$), Pa (Z=91 да $5f^1 7s^2$ ўрнига $5f^2 6d^1 7s^2$), U(z=92 да $5f^3 7s^2$ ўрнига $5f^3 6d^1 7s^2$), Np (Z=93 да $5f^5 7s^2$ ўрнига $5f^4 6d^1 7s^2$), Cm(z=96 да $5f^8 7s^2$ ўрнига $5f^7 6d^1 7s^2$), ва Bk(Z=97 да $5f^9 7s^2$ ўрнига $5f^8 6d^1 7s^2$) элементларда кузатилади.

Кейинги элемент — марганецга ўтганда 4*s*-қобиқчадаги электронлар сони яна иккитага етади. Марганецдан кейин келадиган темир, кобальт ва никель элементларининг 3*d*-поғоначасида электронлар сони ҳар сафар биттадан ортиб боради. Масалан:

$$^{28}\text{Ni}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 \text{ ёки } [^{18}\text{Ar}]\ 3d^8 4s^2$$

Ундан кейин келадиган мис атомида 4*s*-қобиқчасидаги иккита электроннинг биттаси яна 3*d*-қобиқчага ўтади:

$$^{29}\text{Cu}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \text{ ёки } [^{18}\text{Ar}]\ 3d^{10} 4s^1$$

Мисдан кейин келадиган элемент — рух атомининг 4*s*-қобиқчасида иккита электрон бор:

$$^{30}Zn\ 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2 \text{ ёки } [^{18}Ar]\ 3d^{10}4s^2$$

Рухдан кейин келадиган олтита элемент атомида 4*p*-қобиқча электронлар билан тўлиб боради. Z=31 элемент (галлий) асосий гуруҳча элементи бўлиб, унинг 4*p*-қобиқчасига битта электрон жойлашади:

$$^{31}Ga\ [^{18}Ar]\ 3d^{10}4s^24p^1$$

IV давр криптон билан тугайди:

$$^{36}Kr\ 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$$

Демак, IV даврда фақат 4*s*- ва 4*p*-қобиқчаларгина эмас, балки 3*d*-қобиқча ҳам электронлар билан тўлиб боради.

IV даврдан тартиб рақамлари Z=21 дан то Z=30 гача бўлган элементларни оралиқ металлар жумласига киритилади. Оралиқ элементлар типик металлар бўлиб, даврий системада қуйидаги уч қаторни эгаллайди:

а) биринчи қатор:

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

б) иккинчи қатор:

Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd

в) учинчи қатор:

La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

Z=89 (актиний), Z=104 (курчатовий) элементлар ҳам оралиқ металлар жумласига киради. Бу элементлар *d*-элементлар деб ҳам юритилади. Лантаноидлар *4f-элементлар*, актиноидлар эса *5f-элементлар* номини олган.

Криптондан кейин V — давр бошланади. Бу давр элементларида ҳам IV давр элементларидагига ўхшаш ҳодиса рўй беради. 5*s*-қобиқчанинг энергияси 4*d*- ва *4f*- қобиқчалар энергиясидан кичик бўлганлиги сабабли рубидий ва стронций атомларида аввал 5*s*-қобиқча электронлар билан тўлади; иттрийдан бошлаб электронлар 4*d*-қобиқчага жойлашади. Ниобий атомида 5*s*-қобиқчадаги икки электроннинг биттаси 4*d*-қобиқчага ўтади; палладий атомида бу битта электрон ҳам 4*d*-қобиқчага ўтади; шунинг учун палладийнинг сиртқи 5*s*-қобиғида электрон бўлмайди:

$$^{46}Pd\ 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^0 \text{ ёки } [^{36}Kr]\ 4d^{10}5s^0$$

Кумушнинг 5*s*-қобиқчасида битта, кадмийникида иккита электрон бўлади. Индийдан ксенонга қадар 5*p*-қобиқча электронлар билан тўлади. V давр тугаса ҳам 4*f*-қобиқча бўшлигича қолади. Бу қобиқча фақат VI даврда тартиб рақами 58—72 бўлган элементлар атомларида тўла бошлайди.

Даврий системанинг VII даври 87-элемент франциядан бошланади. Унинг 7*s*-қобиғида бир электрон бўлади. Ундан кейинги элемент радийнинг 7*s*-қобиғидаги электронлар сони иккига тенг. 89-элемент актиний *d*-элементлар жумласига киради. 90-элемент торийдан 103-элемент лоуренцийга қадар бўлган 14 та элемент актиноидлар номи билан юритилади. Уларда 5*f*-қобиқча электронлар билан тўлиб боради. Ундан кейин 104 — элемент курчатовий келади. Бу элемент ёнаки гуруҳча элементларига киради. Ундан кейинги нильсборий V — гуруҳнинг ёнаки гуруҳча элементи ҳисобланади.

Атом тузилиши ҳақидаги тасаввурлар даврий қонуннинг физик моҳиятини яққол намоён қилди; элементларнинг хоссалари нима учун даврий равишда ўзгаришини талқин қилишга имкон берди; элементларнинг даврий системада жойлашиши билан уларнинг кимёвий хоссалари орасида маълум боғланиш борлиги асосланди. Элементнинг тартиб номери шунчаки рақам бўлмасдан, балки ўша элемент атом ядросининг мусбат зарядига тенгдир (III. 2-жадвалда 105 та элементнинг электрон конфигурациялари келтирилган). Шуларга асосланиб даврий қонунга қуйидагича таъриф берилди: *оддий модда (элемент)ларнинг хоссалари, шунингдек элементлар бирикмаларининг шакл ва хоссалари элементларнинг атом ядролари заряди билан даврий равишда боғлиқдир.* Д. И.Менделеевнинг даврий системасида бир элементдан иккинчи элементга ўтганда атом ядросининг мусбат заряди биттага ортади; электронлар сони ҳам биттага ортади. Бош гуруҳча элементларида ортиб бораётган электронлар сиртқи қобиққа жойлашса, ёнаки гуруҳча элементларида ортиб бораётган электронлар сиртқидан олдинги қобиқчага жойлашади. Лантаноидларда 4*f*-қобиқчалар, актиноидлар 5*f*-қобиқчалар электронлар билан тўлиб боради.

Бир-бирига ўхшаш элементларнинг сиртқи ва сиртқидан олдинги қобиқларида электронларнинг жойлашиши ҳам бир-биринникига ўхшаш бўлади. Элементлар хоссаларининг даврий суратда ўзгаришига сабаб *атомда электронларнинг кетма-кет жойлашиши ва ҳар қайси қобиқда маълум сондаги электронлар мавжудлигидир.*

III.2-жадвал

Кимёвий элементларнинг электрон конфигурациялари

Тартиб рақами Z	Элемент	Атомнинг электрон конфигурацияси	Тартиб рақами Z	Элемент	Атомнинг электрон конфигурацияси
1	H	$1s^1$	35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$
2	He	$1s^2$	36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$
3	Li	$[He]2s^1$	37	Rb	$[Kr]5s^1$
4	Be	$[He]2s^2$	38	Sr	$[Kr]5s^2$
5	B	$[He]2s^22p^1$	39	Y	$[Kr]4d^15s^2$
6	C	$[He]2s^22p^2$	40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$
7	N	$[He]2s^22p^3$	41	Nb	$[Kr]4d^45s^1$
8	O	$[He]2s^22p^4$	42	Mo	$[Kr]4d^55s^1$
9	F	$[He]2s^22p^5$	43	Tc	$[Kr]4d^55s^2$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	44	Ru	$[Kr]4d^75s^1$
11	Na	$[Ne]3s^1$	45	Rh	$[Kr]4d^85s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}5s^0$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	49	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$
19	K	$[Ar]4s^1$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$
21	Sc	$[Ar]3d^14s^2$	55	Cs	$[Xe]6s^1$
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	57	La	$[Xe]5d^16s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	58	Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$

Давоми

1	2	3	4	5	6
69	Tm	[Xe]$4f^{13}6s^2$	87	Fr	[Rn]$7s^1$
70	Yb	[Xe]$4f^{14}6s^2$	88	Ra	[Rn]$7s^2$
71	Lu	[Xe]$4f^{14}5d^16s^2$	89	Ac	[Rn]$6d^17s^2$
72	Hf	[Xe]$4f^{14}5d^26s^2$	90	Th	[Rn]$6d^27s^2$
73	Ta	[Xe]$4f^{14}5d^36s^2$	91	Pa	[Rn]$5f^26d^17s^2$
74	W	[Xe]$4f^{14}5d^46s^2$	92	U	[Rn]$5f^36d^17s^2$
75	Re	[Xe]$4f^{14}5d^56s^2$	93	Np	[Rn]$5f^46d^17s^2$
76	Os	[Xe]$4f^{14}5d^66s^2$	94	Pu	[Rn]$5f^67s^2$
77	Ir	[Xe]$4f^{14}5d^76s^2$	95	Am	[Rn]$5f^77s^2$
78	Pt	[Xe]$4f^{14}5d^96s^1$	96	Cm	[Rn]$5f^76d^17s^2$
79	Au	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^1$	97	Bk	[Rn]$5f^97s^2$
80	Ho	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^2$	98	Cf	[Rn]$5f^{10}7s^2$
81	Tt	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	99	Es	[Rn]$5f^{11}7s^2$
82	Pb	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	100	Fm	[Rn]$5f^{12}7s^2$
83	Bi	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	101	Md	[Rn]$5f^{13}7s^2$
84	Po	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	102	No	[Rn]$5f^{14}7s^2$
85	At	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	103	Lr	[Rn]$5f^{14}6d^17s^2$
86	Rn	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	104	Ku	[Rn]$5f^{14}6d^27s^2$
			105	Ns	[Rn]$5f^{14}6d^37s^2$

Бу жадвалда электронлар конфигурациясини акс эттириш асосида $1s^2$ ни [^{2}He], $1s^22s^22p^6$ ни [^{10}Ne], 18 электронли ҳолат $1s^22s^22p^63s^23p^6$ ни [^{18}Ar], 36 электронли ҳолат $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$ ни [^{36}Кг], 54 электронли ҳолат $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$ ни [^{54}Xe], 86 электронли ҳолат $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d^{10}6s^26p^6$ ни [^{86}Rn] билан ишораланган, Z-тартиб рақами.

Даврий системадаги ҳар қайси гуруҳ рақами ўша группа элементи атомида валент электронларнинг (яъни сиртқи ва сиртқидан олдинги тугалланмаган ички қобиқчалардаги электронларнинг) йиғиндисига тенг эканлиги қайд этилган (бунда, f-электронлар ҳисобга олинмайди). Масалан, олтинчи гуруҳ элементлари — олтингугурт ва хромнинг валент электронларининг умумий сони олтига тенг:

^{16}S [Ne] $3s^23p^4$; ^{24}Cr [Ar] $3d^54s^1$

III.12. Кайносимметрия концепцияси

Д. И. Менделеев даврий системасида ҳар қайси гуруҳчадаги элементлар электрон конфигурациясининг бир-бирига ўхшашлиги уларнинг кимёвий хоссаларига умумийлик касб этади. Чунончи, II ва III кичик даврларнинг электрон тузилиши бир-бирига ўхшайди. Уларда *d*- ва *f*-қобиқчалар йўқ. Шу билан бирга II давр элементлари билан III давр элементлари орасида муҳим бўлган фарқлар ҳам кузатилади.

Масалан, VII гуруҳнинг бош гуруҳчасидаги фтор билан қолган элемент (Cl, Br, I) лар ва уларнинг бирикмалари орасида катта фарқ бор. Худди шундай ҳодисани биз O ва S, N ва P ва бошқа элементлар ва уларнинг бирикмалари хоссаларида ҳам кузатамиз. Бундай ҳолатни тушуниш учун ташқи валент қобиғидаги электронларнинг ядрога тортилиш кучи солиштирилаётган элементларда бир-биридан фарқ қилишини эътиборга олиш керак.

Электронларнинг ядрога тортилиш энергиясининг камайиб бориши қуйидаги тартибда ўзгаради: $ns>np>nd>nf$

Элементларда ички *s*- ва *p*- электрон қобиқчалар (II давр элементларида) ташқи худди шундай симметрияга эга бўлган (III ва бошқа катта даврдаги элементлар) қобиқчалардаги электронларнинг ядрога тортилишини сусайтиради, яъни ички қобиқчалар симметрияси шундай бўлган *s*- ва *p*- электронларнинг ядрога тортилишини заифлаштирадиган ниқоб (экран, тўсиқ) ролини ўйнайди, ёки бошқача айтганда, улар ядродан нисбатан узоқроқда жойлашган ўзига ўхшаш симметрияли электронларга ядро зарядининг таъсирини камайтиради.

Масалан, *1s*-қобиқчадаги электронлар 2*s*-қобиқчадаги электронларни, ўз навбатида, 2*p*-қобиқчадаги электронлар унга нисбатан ядродан узоқроқда жойлашган 3*p*-, 4*p*- ва бошқа шундай симметрияли валент қобиқча электронларини ядро заряди таъсиридан ниқоблайди ва шу билан уларнинг ядрога тортилишини заифлаштиради. Бундай 1*s*-, *2p*-, *3d*- ва *4f*-қобиқчаларда турли миқдорда электрон тутган элементлар *кайно* (юнонча «*янги*» маъносида) *симметрик* элементлар деб аталади. Бундай элементлар қаторига I даврда H ва He, II даврда B, C, N, O, F ва Ne (p-элементлар), IV — даврда $3d^1$—$3d^{10}$ элементлар (Sc дан то рухгача), IV даврда лантаноидлар киради.

Кайносимметрия концепциясининг моҳияти. **Даврий системадаги элементлар орасида янги турдаги электрон симметрияси пайдо бўлган элементлар хоссалари қолган шундай электрон симметрияли элементлар хоссасидан сезиларли даражада фарқ қилади.**

Кайносимметрия ҳолатининг таъсирини тасдиқловчи мисоллар сифатида Д. И. Менделеев Даврий системасидаги асосий гуруҳча элементларининг биринчи электронларини тортиб олиш учун зарур бўлган энергия (ионланиш потенциали) қийматларини ва шу элементларнинг нисбий электр манфийликларини солиштириш жадвалини (НЭМ қийматлари Л. Полинг, юлдузча билан белгиланганлари эса Оллеред ва Роховлар таклиф этган шкалалардан олинган) келтирамиз.

III.3-жадвал

Бош группача элементларининг биринчи электрони учун ионланиш энергияси ва элементларининг қийматлари

Элементлар	I_1	НЭМ	Элементлар	I_1	НЭМ
H	13,6	2,20	**N**	14,53	3,04
Li	5,39	0,98	**P**	10,49	2,19
Na	5,14	0,93	**As**	9,82	2,18
K	4,34	0,82	**Sb**	8,64	2,05
Rb	4,18	0,82	**Bi**	7,29	2,02
Cs	3,89	0,79			
Fr	3,89	0,79	**O**	13,62	3,44
Be	9,32	1,57	**S**	10,36	2,53
Mg	7,65	1,31	**Se**	9,75	2,55
Ca	6,11	1,00	**Te**	9,01	2,10
Sr	5,69	0,95	**Po**	8,43	2,00
Ba	2,11	0,89			
Ra	5,28	0,90	**F**	24,59	4,00
B	8,30	2,04	**Cl**	12,97	3,18
Al	5,59	1,61	**Br**	11,84	2,69
Ca	6,00	1,81	**I**	10,45	2,66
In	5,79	1,78	**At**	9,20	2,20
Tl	6,11	1,62	**He**	24,59	5,50*
C	11,26	2,55	**Ne**	21,56	4,84*
Si	8,15	1,90	**Ar**	15,76	3,20*
Ge	7,90	2,01	**Kr**	14,00	3,00
Sn	7,34	1,80	**Xe**	12,13	2,60
Pb	7,42	1,87	**Rn**	10,75	2,06*

Жадвалдан кўринадики, кайносимметрик элементлар (уларни доира ичига жойлаштирилган), ўз гуруҳчаларидаги бошқа элементларнинг хоссаларидан кескин фарқ қилади.

III.13. Д. И. Менделеев даврий системасидаги вертикал, горизонтал, диагонал ўхшашликлар ва иккиламчи даврийлик

Атомларнинг электрон конфигурацияларидаги даврийлик элементларнинг кимёвий хоссаларидаги даврийликни келтириб чиқаради ва элементлар системасида турли ўхшашликларнинг сабабчиси бўлади.

I. Кимёвий ўхшашликлар айни гуруҳчада жойлашган вертикал устундаги элементларда кузатилади. Бу ҳолат атомларнинг электрон тузилиш назарияси асосида (элементларнинг валент электронлари сони бир миқдорда бўлиши ва уларнинг атом орбиталларида бир хилда жойлашиши натижаси деб) тушунтирилади. Мисол тариқасида кислород гуруҳчасидаги элементлар атомларида валент электронлари бир хил бўлиши билан бирга уларнинг асосий тавсифидаги фарқи бу электронларнинг бош квант сонлари бир тартибда ортиб бориши уларнинг хоссалари ўзгариб боришига сабабчи бўлади

Даврлар	II	III	IV	V	VI
Элементлар	O	S	Se	Te	Po
Валент электрон конфигурацияси	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$

Бу вазият элементлардаги ўхшашликдан ташқари улардаги сезиларли фарқлар бўлишлигини тушунтиради. Улардаги ўхшашлик кўпинча расмий хусусиятга эга (масалан, уларнинг муҳим кимёвий бирикмаларида оксидлар, гидридлар, галогенидлар ва ҳоказолар) бўлиб, уларнинг кимёвий хоссаларида ўхшашлик чуқур бўлмайди. Масалан, кислороднинг гидриди (H_2O) ва қолган элементларнинг гидридлари учун нотурғунликнинг ортиб бориши; полоний учун эса металлик хоссаси мойил бўлиши юқоридаги мулоҳазани қувватлайди.

Кислород учун маълум бўлган +2, +1, —1 ва —2 оксидланиш даражаси билан қолган элементлар учун хос бўлган юқори мусбат қийматли оксидланиш даражалари

орасида катта тафовут борлиги вертикал устундаги элементларнинг кимёвий хоссаларида ўхшашликка нисбатан фарқ кўпроқлигидан далолат беради.

Кислород атоми атрофида энг кўпи билан фақат тўртта заррача координатланиши мумкин, қолган элементлар бирикмалари орасида эса координацион сон олти бўлган бирикмалар кўп.

Айни гуруҳча элементларининг электрон конфигурациялари орасидаги аҳамиятга эга бўлган асосий фарқ шундаки, юқоридан пастга тушганда элементлар атомларида электронлар билан тўлмаган (бўш) ёки тўлган *d*- ва *f*-қобиқчалар пайдо бўлади.

Бош гуруҳча элементлари учун ўзгаришларни қуйидаги ҳолатлар билан боғлаш аҳамиятлидир:

А. Элементларда металлик хоссанинг кучайиб бориши (масалан, IV гуруҳда C ва Pb, V гуруҳда N ва Bi, VI гуруҳда O_2 ва Po) элементларнинг ўхшашлигини камайтириб, улардаги фарқни кучайтиради;

Б. Юқоридан пастга тушганда элементлар оксобирикмаларининг турғунлиги камайиб, гидроксобирикмалар турғунлиги орта боради (масалан: PO_4^{3-} дан $Sb(OH)_6^-$ га, SO_4^{2-} дан $Te(OH)_6$)га, ClO_4^- дан H_5IO_6 га ўтган сайин турғунлик орта боради);

Юқоридан пастга тушиш тартибида айни гуруҳ элементлар радиуслари ортиб боради, бу эса координацион сони юқори бўлган ҳолда координацион сферадаги заррачаларнинг ўзаро итаришиши заифлашишига, модда турғунлиги ортишига олиб келади (бу тўғрида IX. 12-қисмга қаранг).

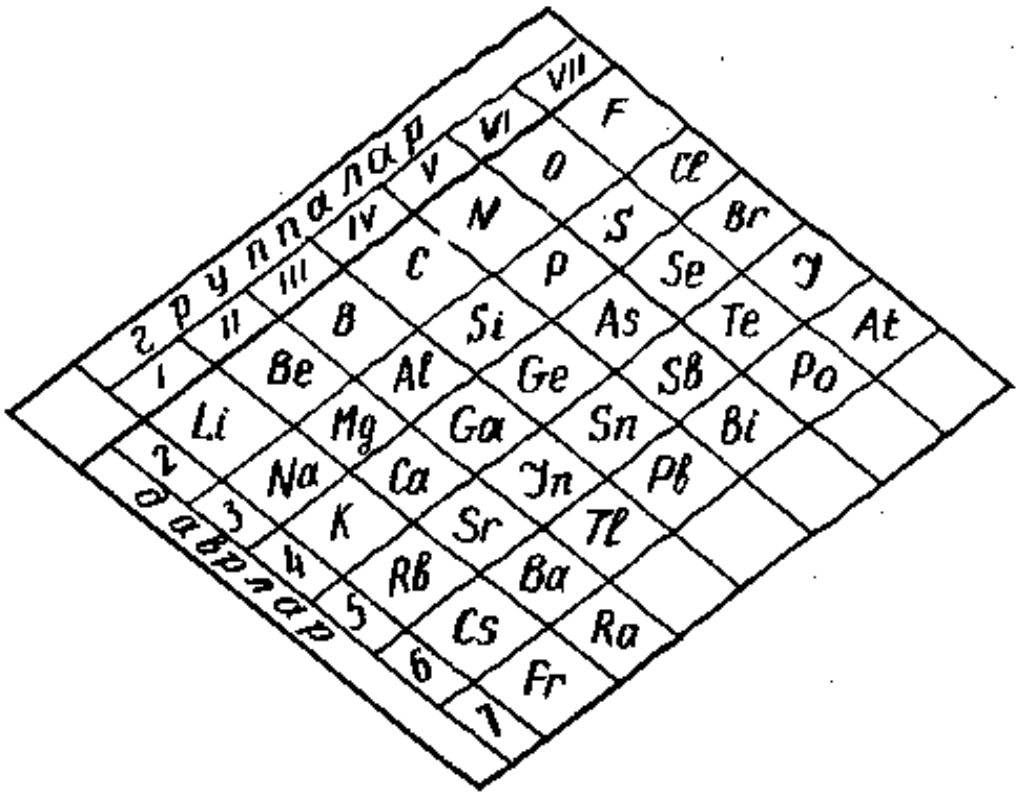
В. Юқоридан пастга тушган сари юқори оксидланиш ҳолатдаги бирикмаларга қараганда паст оксидланиш даражадаги бирикмаларининг турғунлиги ортиб боради (масалан, Tl_2O_3, PbO_2, Bi_2O_5 бирикмалар Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5ларга қараганда турғунлиги кам бўлиб, Tl_2O, PbO, Bi_2O_3лар эса Al_2O, CO, P_2O_3 га қараганда турғунроқ бўлади). Бошқача қилиб айтганда юқоридан пастга тушган сари элементларнинг паст **оксидланиш даражадаги бирикмаларнинг турғунлиги ортиб боради,** шу тартибда **юқори оксидланиш даражали бирикмаларнинг турғунлиги камайиб боради.**

II. Даврий системанинг горизонтал қаторларида (системанинг даврларида) атомларнинг ташқи электронлар сони бир текис ортиб боради ва элек-

тронлар билан тўлиб бораётган атом орбиталларнинг тури нотекис ўзгариб боради. Бу ҳолат айни даврдаги элементларнинг хоссаларида фарқ пайдо бўлишига олиб келади. Шундай бўлган тақдирда ҳам (бундай элементларда атомларининг электрон тузилиши бир-бирига яқин бўлган ҳол) маълум ўхшашлик сақланиб қолади. Бунга мисол тариқасида: а) II даврнинг *s*- ва *p*-элементлари (Li дан F гача) учун бошқа давр элементларидан кескин фарқ қилиши (бу ҳақда кайносимметрия концепцияси — III.12 га қаранг), б) IV давр элементларидан *p*- элементларнинг энг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмаларида оксидловчилик хоссаларининг шу даврдаги элементлар бирикмаларига нисбатан юқори бўлиши (Cl
I, S<Se>Te, P<As>Sb ва ҳоказо), в) максимал оксидланиш даражаси группа рақамига тенг бўлган VI давр элементларининг (Tl^{3+}, Pb^{4+}, Bi^{5+}, Po^{6+}, At^{7+}) бирикмалари нисбатан нотурғунлиги, г) молекуляр тузилишга эга бўлган бирикмалари учун бир даврдаги элементлар бирикмалари деярлик бир хил координацияга эга бўлган структуралар ҳосил қилишини қайд қилишимиз мумкин.

III. Вертикал йўналишдаги ва горизонтал қаторлардаги элементларнинг ўхшашлигидан ташқари даврий системанинг диагонал кесимлари устида ётган элементлари орасида ҳам ўхшашлик кузатилади. Бу ҳодисани аниқроқ кузатиш учун асосий группача элементларини даврлар бўйича горизонтал ўқга нисбатан 45°га оғишган ҳолда ёзсак қуйидаги шаклдаги кўринишга эга бўламиз:

Жадвалнинг бир диагонали (бу шаклда горизонтал чизиқ) устида ётган элементлар (масалан, Li, Mg, Ga, Sn, Bi, ёки N, S, Br) турли гуруҳлар аъзолари ва турли даврларга тааллуқли, улар атомларининг ташқи валент қобиқларидаги электронлар сони ҳам, уларнинг бош квант сонларининг қийматлари ҳам турлича. Диагоналлар устида ётган элементлар учун уларнинг ҳосил қилган бирикмаларининг формулаларида ҳам, оксидланиш даражаларида ҳам ўхшашлик деярлик йўқ бўлса-да, бу элементларнинг функционал ўхшашлиги кузатилади. Масалан, C, P, Se ва I ларнинг энг юқори оксидлари (CO_2, P_2O_5, SeO_3, I_2O_7) фақат кислотали хоссага эга, бу ҳолат N, S, ва Br га ҳам тааллуқли. Бошқа диагонал аъзолари — B, Si, As, Te, At энг юқори оксидланиш даражадаги кислородли кислоталари кучсиз кислоталардир. Be, Al, Ce, Sb, Po ларнинг оксидлари амфотер хоссага эга, Na, Ca, Sn,



In, Pb лар ва K, Sr, Tb ларнинг оксидлари асос хоссани намоён қиладилар. Кислород ва хлор оксидловчилик хоссалари бўйича бир-бирига жуда яқин.

Диагонал ўхшашликнинг асосий негизи кўпинча ҳар бир қатор аъзоларининг бир электронини тортиб олиш энергияси (биринчи ионланиш потенциали)нинг бир-бирига яқинлигидадир, (юқоридаги схемада бу қийматнинг ўртача катталиги келтирилган). Бу ҳодиса табиийдир, чунки ҳар бир гуруҳда бу қиймат юқоридан пастга қараб камайиб борса, даврда эса чапдан ўнгга ортиб боради. Бу иккала қарама-қарши силжиш диагонал устида жойлашган элементларда фарқларни камайтириб, катталиклари деярлик бир хил бўлган ионланиш потенциал қийматларига олиб келади.

Қисқача хулоса қилиб айтганда, юқорида кўриб ўтилган ўхшашликлар тегишли атомларнинг валент қобиқ электронлари билан чамбарчас боғланганлиги кўриниб турибди.

Даврий қонун табиий фанларнинг ривожланишига катта таъсир кўрсатган ва кимё фанини асословчи негиз, у туганмас кимёвий маълумотларни бирлаштирувчи, янгидан-янги кашфиётлар ва илмий назарияларни ривожланишига имконият яратувчи негиз десак хато бўлмайди.

IV. Бош гуруҳча элементлар хоссалари ўзгаришини таққослаш натижасида аниқланган муҳим қонуниятлардан яна бири — *иккиламчи даврийликдир.*

Иккиламчи даврийлик тушунчаси асосида айни бир гуруҳдаги бош гуруҳча элементларининг физик ва кимёвий хоссалари солиштирма таҳлил қилинганда элементларнинг қайси даврга тегишли эканлигига қараб бу хоссалар нотекис ўзгаришини билиб оламиз.

Иккиламчи даврийлик ҳодисасини бош гуруҳча элементларининг биринчи электронини тортиб олиш энергиясининг нотекис ўзгаришида кузатиш мумкин. Бу қиймат II давр элементларида бошқаларга нисбатан анча юқори, шу билан бирга IV ва VI давр элементларида тоқ даврдагиларникига нисбатан бироз кўпроқ бўлади. II давр элементларида бу қиймат каттароқ бўлишининг сабабини кайносимметрия ҳодисаси асосида тушунтириш мумкин (III. 12-га қаранг). IV давр элементларининг $3d^{10}$-электрон қобиқларининг $4s$- ва $4p$-электронлар энергиясига таъсири икки хил ҳолат билан боғланган:

а) $3d^{10}$-электрон «қалқони» $4s$- ва $4p$-электронлар орбитал энергиясини шу «қалқон» бўлмаган ҳолга нисбатан анча камайтиради;

б) $3d^{10}$ «қалқон» шундай электронлари бўлмаган ҳолга нисбатан ядро заряди +10 бирликка ортганда пайдо бўлгани сабабли $4s$- ва $4p$-электронларнинг орбиталь энергиясини мустаҳкамлайди.

$3d^{10}$-электронларнинг бир-биридан итарилиши натижасида пайдо бўлган бўшаштирувчи ҳолат таъсирига нисбатан ядро зарядининг +10 га ортишидан ҳосил бўлган мустаҳкамловчи таъсири анча юқори бўлади. Ядро зарядининг +10 бирликка ортиши натижасида IV давр элементларида $4s$- ва $4p$-қобиқча орбиталларнинг ядрога тортилиши ортади ва улар электронини боғ ҳосил қилишга жалб этиш учун кўпроқ энергия талаб этилади. Бу ҳолат $4p$-қобиқча электронларига нисбатан $4s$-орбиталь электронларида кучлироқ сезилади.

VI даврнинг бош гуруҳча элементларида (Tl, Pb, Bi, Po, At, Ru) валент электронлар $4f^{14}$-қобиқча тўлган ксенон қобиғидан ташқаридаги қобиқчаларда пайдо бўлади, олдинги V давр элементларида бу $4f$-қобиқчаларда электронлар йўқ.

IV даврдаги $3d^{10}$ орбитал электронлари қалқон сифатида бўлса, энди VI даврнинг бош гуруҳча элементларида (сўз p-элементлар устида боради) $6s$- ва $6p$-қобиқчалар электронларининг турғунлигини (ядро билан мустаҳкам боғланишини) $4f^{14}$-орбиталь орттиради, уларнинг ионланиш потенциали юқорилашади (бу таъсир $6p$-электрон-

лардан кўра 6*s*-электронларга кўпроқ аҳамиятлидир). Шу сабабли иккиламчи даврийлик кўпроқ II, IV, VI давр элементларининг бош гуруҳча элементларида, айниқса IV—VII гуруҳ элементларининг энг юқори валентли бирикмаларида кузатилади.

Иккиламчи даврийлик юқорида зикр этилган элементларнинг энг юқори валентли бирикмаларида кузатилиши уларнинг бундай оксидланиш даражасининг амалга ошириш жараёнида *ns*-валент электронлари қатнашиши билан тушунтирилади. Жуфт давр элементларининг 2*s*-, 4*s*- ва 6*s*-электронлари тоқ даврларнинг 3*s*- ва 5*s*-электронларига нисбатан ядро билан мустаҳкамроқ боғланиши қуйидаги мисолларда яққол сезилади. Бромнинг энг юқори оксиди Br_2O_7 ни эркин ҳолда олиш узоқ вақтларгача қийин муаммолардан бири бўлиб келган эди, бу модда BrO_4^- ҳолида жуда кучли оксидловчилик хоссасига эга. Шу билан бирга ClO_4^- анионй жуда турғун, яъни ядро билан боғланган 3*s*-орбитал электронлари JO_4^- да 5*s*-электронлар юқори валентли бирикма ҳосил қилишда осон қатнашади. H_2SO_4, H_2SeO_4 ва H_2TeO_4 кислоталар орасида H_2SeO_4 ўзининг кучли оксидловчилиги билан машҳурдир. Худди шундай ҳолат H_3PO_4, H_3AsO_4 ва H_3SbO_4 лар орасида H_3AsO_4 нинг жуда осон $HAsO_3$ ҳолига ўтишида намоён бўлади, қолган икки кислота эса бундай хоссага эга эмас. IV давр элементларининг энг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган фторидлари ва оксидлари ё мавжуд эмас, ёки жуда нотурғун (AtF_7, PoO_3, At_2O_7 олинмаган PbO_2, BiF_5, Bi_2O_5 турғунлиги кам бўлган актив оксидловчи моддалардир). V давр элементларининг ўхшаш бирикмалари деярлик турғун, уларнинг оксидловчилик хоссалари кучли эмас.

Иккиламчи даврийликнинг мумкин бўлган сабаблари сифатида қуйидаги мулоҳазаларни келтириш мумкин: гуруҳларда элементлар атомларининг металлик хоссалари юқоридан пастга тушиш тартибида ортиб бориши бир текис бўлса ҳам, бошқа кўпчилик хоссаларининг ўзгариши бундай изчил бўлмайди. Масалан, V—VII гуруҳлардаги IV давр элементларида (As, Se, Br) юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари бошқа давр элементлари бирикмаларинникига нисбатан камроқ бўлади (PF_5, PCl_5, PBr_5, SbF_5, $SbCl_5$, $SbBr_5$ мавжуд бўлса ҳам, мишьякнинг фақат AsF_5 бирикмаси олинган). Селеннинг SeF_6 бирик-

масининг термодинамик турғунлиги кичик ($\Delta G^0_{298} = -1017$ кЖ·моль$^{-1}$), унга нисбатан юқорида ва пастроқда жойлашган S ва Te учун бундай бирикмалар нисбатан турғунроқдир (тегишли равишда $\Delta G^0_{298} = -1117$ ва -1273 кЖ·моль$^{-1}$).

Бундай хосса III гуруҳ элементларининг учта электронларини тортиб олиш учун сарф қилинадиган энергия қийматлари (ионланиш потенциаллари)ни элементларнинг нисбий электрманфийликлари қийматларининг ўзгаришини, ҳатто уларнинг электронга мойиллик энергия қийматларини таққослаш натижасида кўриш мумкин:

Элементлар	Ионланиш энергияси, эВ	Нисбий электр-манфийлиги	Электронга мойиллик кЖ·моль$^{-1}$
B	37,92	2,01	—0,30
Al	28,44	1,47	—0,46
Ga	30,60	1,82	—0,39
In	27,90	1,49	—0,72
Tl	29,70	1,44	—0,39

VI давр элементларида TlN, PbI_4, Bi_2O_5, PoO_3, $BiCl_5$, $PoCl_6$ ўрнига Tl_3N, PbI_2, Bi_2O_3, $BiCL_3$, $PoCl_4$ мавжудлигига 6*s*-электрон нисбатан инертлиги сабабчи бўлади.

Хулосалар

1. Даврий системада элементнинг тартиб рақами унинг ядросидаги мусбат зарядига ва шу билан бирга барча электронлар сонига тенг.

2. Атомда электронлар энергетик қобиқларда жойлашади: бу қобиқларнинг сони айни элементнинг давр рақамига тенг. Бош квант сон 1 дан то ∞ га қадар бутун сонлар қийматига эга бўлиши мумкин; бош квант соннинг максимал қиймати айни элемент жойлашган давр номерига тенг. Масалан, учинчи давр элементларида учта электрон қобиқ мавжуд.

3. Атомдаги ҳар қайси қобиқ бир неча хил қобиқчалардан иборат. Қобиқчаларнинг сони орбитал квант сон *l* нинг қийматларига тенг, *l* нинг қийматлар катталиги 0 дан то $(n-1)$ га қадар бўлиши мумкин. Қобиқчалар *s, p, d, f, g, h* каби ҳарфлар билан ишораланади:

l нинг сон қиймати	0	1	2	3	4	5
ҳарф белгиси	s	p	d	f	g	h

4. Атомдаги ҳар қайси энергетик қобиқчада бир неча орбиталлар бўлади. Орбиталларнинг сони магнит квант сони m га тенг. m нинг қиймати эса $+l$ дан 0 га қадар ва 0 дан $-l$ га қадар бўлиши мумкин.

5. Ҳар қайси орбиталга жойлашган электронлар қарама-қарши спинга эга бўлади. Паули қоидасига мувофиқ бир орбиталда иккитадан ортиқ электрон жойлаша олмайди.

6. Клечковский қоидасига мувофиқ атомда қобиқчаларнинг электронлар билан тўлиб бориш кетма-кетлиги n ва l нинг йиғинди қиймати ортиб бориш тартибида бўлади.

7. Орбиталларнинг ўзида электронлар жойлашиши Гунд қоидаси бўйича амалга ошади. Бу қоидага мувофиқ атомнинг айни поғоначасида электронлари мумкин қадар жуфтлашмасликка интилади ва спинлар йиғиндисини максималь қийматга етказган ҳолати турғун бўлади.

8. Даврий системадаги барча элементлар 4 туркумга бўлинади, уларни s-, p-, d-, f-элементлар деб аталади.

s- ва p-элементларда ташқи қобиқча, d-элементларда ташқаридан битта ичкарида жойлашган d-қобиқча, f-элементларда ташқаридан учинчи ички f-қобиқчалар электронлар билан тўлиб боради.

9. s- ва p-элементларда атомнинг ташқи қобиғида турган электронлар сони ўша элементларнинг гуруҳ рақамига тенг. ЎзР ИА 1987-йил 16 ИЮЛ

Савол ва топшириқлар

1. Атом, молекула ва элементар заррача тушунчаларини таърифланг.

2. Атомнинг мураккаблиги қандай омиллар асосида аниқланган?

3. Атом моделлари нимадан иборат?

4. Элементларнинг рентген спектрлари ва Г. Мозли қонуни, бу қонуннинг математик ва график равишда ифодаланиши ҳақида гапириб беринг.

5. Элементларнинг атом спектрлари қандай тузилган?

6. «Тўлқин сони», «Тебраниш частотаси», «тўлқин узунлиги», «ёруғлик тезлиги» тушунчасига таъриф беринг.

7. Водороднинг атом спектрида қандай сериялар мавжуд, Бальмер формуласи, Ридберг константасининг физик моҳияти нимадан иборат?

8. «Водородсимон заррача» деганда нимани тушунасиз?

9. Квантлар назарияси нимадан иборат?

10. Н. Бор водород атомининг тузилиш назарияси қандай яратилган? Бор постулатлари нимадан иборат? Бор назариясининг ютуқлари ва камчиликлари ҳақида нималарни биласиз?

11. Тўлқин механикаси асосида қандай принциплар ётади?

12. Э. Шрёдингер тенгламаси қай тарзда яратилган? Тўлқин функцияси нимани англатади?

13. Квант сонлар деб нимага айтилади? Паули принципи нимадан иборат?

14. Клечковский қоидаларини тушунтиринг.

15. Атомнинг энергетик қобиқлари, *s*-, *p*-, *d*-, *f*-қобиқчаларга таъриф беринг.

16. *s*-, *p*-. *d*-, *f*-элементлар даврий системада қандай ўринларни эгаллайди?

17. Кичик ва катта даврлардаги элементларнинг электрон конфигурациялари қандай тузилган?

18. Кайносимметрия концепциясининг моҳияти нимада?

IV БОБ

АТОМ ЯДРОСИ

IV.1. Атом ядросининг тузилиши

Атом ядроси атомнинг марказий қисмини ташкил этади ва унда маълум миқдорда протон ва нейтрон (умумий номлари — нуклонлар)лар жойлашган бўлиб, ядро ўзига хос структурага эга системадир. Атом радиуси жуда кичик, унинг қиймати тахминан $1{,}4 \cdot 10^{-15} \cdot \sqrt[3]{A_r}$ м га тенг (A_r — нисбий атом масса). Деярлик ҳамма ядроларнинг ҳажми бир хил, улардаги ядро массасини ташкил қиладиган заррачалар орасидаги масофа жуда яқин, ядро материясининг зичлиги 10^{+17} кг·м$^{-3}$ га яқин (1 см^3 ҳажмдаги ядро моддасининг массаси 100 млн тоннадан зиёддир).

Ядрони ташкил этган протон (белгиси — p) нинг массаси $m(p)=1{,}672649 \cdot 10^{-27}$ кг ёки углерод бирлиги (массанинг атом бирлиги)да 1,007276 га ва заряди +1 га тенг (электростатик бирликдаги қиймати $1{,}602189 \cdot 10^{-19}$Кл). Ядро жараёнларини акс эттиришда ёзиладиган тенгламаларда бу заррачани ^1_1p кўринишда ифодаланади.

Нейтрон (белгиси «*n*») нейтрал заррача бўлиб, унинг массаси $m(n)=1,674954\cdot10^{-27}$ кг га ёки 1,008665 м.а.б. га тенг. Ядрода нуклонлар махсус ядро кучлари воситасида ўзаро тортишиб туради. Ядронинг муҳим тавсифларидан бири — унда масса дефекти кузатилади, яъни ҳар қандай ядро таркибидаги нуклонлар массаларининг йиғиндиси билан тажрибада аниқланадиган атом массаси ўзаро фарқ қилади;

$$\Delta M=M_r-(1,007276+1,008665)\ \text{(м.а.б.)}$$

Массанинг бу фарқи ядро нуклонлари орасидаги боғланиш энергияси ҳисобига вужудга келади. А. Эйнштейннинг нисбийлик назариясига биноан ΔM катталиги ядродаги нуклонларнинг ўзаро боғланиш энергиясига пропорциональ бўлади. Бундай энергия махсус *ядро кучлари* деб аталади, улар ниҳоятда кичик ($\sim10^{-15}$ м) масофадагина ўз таъсирини кўрсатади. Ядро заррачалари орасида ўзаро таъсирлашув ҳақида учта хусусият маълум.

1. Ядро кучлари зикр этилган қисқа оралиқда нуклонларни бир-бирига кучли тортишишига олиб келади. Масалан, таркибида 92 та протон ва 146 та нейтрон тутган уран ядросида протонлар орасидаги электростатик итариш кучлари бўлишига қарамай бу куч жаъми бўлиб 238 та нуклон жойлашган ядро радиуси $\sim10^{-14}$ м бўлган ҳажмда ўзаро мустаҳкам жипслашган ҳолда бўлади.

2. Зарядлари бир хил бўлган протонлар орасидаги итариш кучларига қараганда нуклонлар орасидаги тортишув кучлари жуда катта бўлгани сабабли ядролар турғун системалар жумласига киради. Тортишиш кучлари жуда қисқа масофада ўзини намоён қилиши, бу кучлар фақат бир-бири билан бевосита қўшни бўлган нуклонлар орасидагина содир бўлишининг ва шу билан бирга, бу кучлар маълум миқдордаги заррачалар орасида мустаҳкам бўла олишининг сабаби бўлади. Бу кучлар заррачалар турига боғлиқ эмас, яъни бир нейтрон ва бир протон орасидаги тортишиш кучлари иккита нейтрон ёки иккита протон орасидаги тортишиш кучларидан фарқ қилмайди. Тортишиш кучларининг энергияси оддий боғнинг энергиясидан бир неча миллион марта катта, унинг қиймати бир неча мегаэлектронвольт (МэВ) га етади.

3. Ядродаги таъсирлашув кучлари нафақат масофа билан боғланган бўлиб қолмай, балки заррачалар спинларининг бир-бирига нисбатан жойлашиши, спинлар йўналиши орасидаги бурчак, заррачаларнинг ҳаракат

тезликлари билан мураккаб қонуният орқали боғланган эканлиги аниқланган. Шу билан бирга Паули принципи асосида протон ва нейтронлар сони бир-бирига тенг бўлиши катта аҳамиятга эга. Протонлар сони нейтронлар сонидан ошган сари ядронинг турғунлиги камая боради.

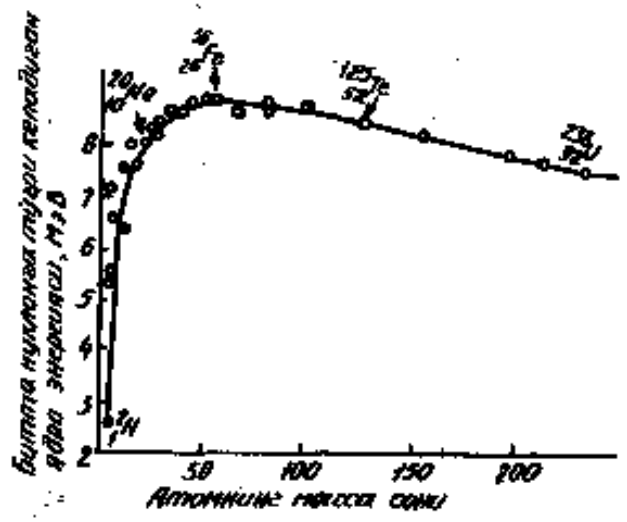
Мисол тариқасида $^{200}_{80}Hg$ атомидаги нуклонлар орасида содир бўладиган ядро энергиясини ҳисоблаб кўрамиз. Протон билан электроннинг массаси $m(p+e)$=1,007825 м.а.б. га тенг. Симоб атомидаги барча заррачалар массалари йиғиндиси: 1,007825·80=80,62600 м.а.б. (ҳамма протонлар ва электронлар учун),
1,008665·120=121,03980 м.а.б. (нейтронлар учун),
жаъми бўлиб барча заррачалар массаси 201,66580 м.а.б. бўлади. Тажрибада аниқланган масса эса 199,9683 м.а.б. га тенг. Бу массалар фарқи ҳамма заррачалар бирлашиб битта атом ҳосил қилганда ажралиб чиққан энергияга тенг бўлади. Бу энергия нуклонлар орасидаги боғланиш энергиясидир. Унинг катталиги $E=m\cdot c^2$=1,6975 м.а.б. ·1,66057·10^{-27} кг· $(2{,}998\cdot10^8)^2$м$^2\cdot$с$^{-2}$=2,53343·10^{-10} Ж ёки 2,53343·10^{-10} Ж: 1,60219·10^{-19} Ж=1,58123·10^9 эВ (бундан ҳар бир м.а.б. учун E=9,315·10^8 эВ ёки 931,5 МэВ энергияга эквивалент эканлигини топиш мумкин). Биз кўриб чиқаётган атомдаги ҳар бир нуклон учун масса дефекти 1,6975 м.а.б. : 200 нуклон =0,00849 м.а.б. нуклон$^{-1}$, ёхуд, унга эквивалент энергия эса 0,00849 м.а.б. нуклон$^{-1}$ ·931,5 МэВ м.а.б. =7,90 МэВ·нуклон$^{-1}$ бўлар экан.

Нуклонлар орасидаги боғланиш энергиясини ядронинг масса сони орқали ифодаловчи тенглама қуйидаги кўринишга эга:

$$E=A[-15{,}75+17{,}8A^{-1/3}+0{,}71z^2/A^{4/3}+23{,}7(A-2z)^2/A^2] \quad (IV.1)$$

IV.1- расмда турли элемент ядроларида ҳар бир нуклонга тўғри келадиган энергиянинг атомлар масса сонига қараб ўзгариб бориши акс эттирилган. Расмдан кўринадики, азотдан кейин жойлашган элементларда нуклонлар орасидаги боғланиш энергияси тахминан 8 МэВ атрофида бўлар экан.

Таркибида жуфт миқдорда протон ва нейтрон (жуфт-жуфт ядролар) тутган ядролар сезиларли даражада барқарор бўлиб, бундай ядроли элементлар табиатда кўп миқдорда тарқалган. Ядродаги нуклонлар йиғиндиси тоқ бўлган



IV.1-расм. Ядро таркибидаги нуклонлар боғланиш энергиясининг ҳар бир нуклонга тўғри келадиган улуши ва ядронинг масса сони орасидаги муносабат.

ядроларнинг мустаҳкамлиги кам, улар табиатда нисбатан кам миқдорда учрайди. Бундай ядролар жуфт миқдорда протон ва тоқ миқдорда нейтрон (жуфт-тоқ) ёки тоқ миқдорда протон ва жуфт миқдорда нейтрон (тоқ-жуфт) ҳолида бўлиши мумкин. Агар иккала нуклонлар сони тоқ бўлса (тоқ-тоқ ядролар) уларнинг мустаҳкамлилиги анча паст бўлади. Ҳозиргача турғун бўлган тоқ-тоқ ядролар жуда оз — улар $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{14}_{7}N$ ва $^{10}_{5}B$ лардир. Турғун бўлган ядролар — $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$, $^{120}_{50}Sn$ ва $^{208}_{82}Pb$ ҳисобланади. Улардан жуфт миқдорда протон ва нейтрон тутганлари — He, O (ва бошқалар) *икки карра сеҳрли ядролар* деб номланган.

Атом ядроларининг асосий структур бирлиги сифатида гелий ядроси —α-заррача (таркибида иккита протон ва иккита нейтрон тутган заррача)ни ҳисобга олиш керак. Бу заррача баъзан *гелион* деб ҳам юритилади. Ядрода яна иккинчи хил структур бирлик сифатида *дейтон* (биттадан протон ва нейтрон тутган заррача) ҳам учрайди.

Агар ядро заряди жуфт бўлса бу ядро гелионлардан иборат дейиш асослидир; агар ядро заряди тоқ бўлса бундай ядро таркибида гелионлардан ташқари дейтонлар ҳам бўлиши керак. Иккинчи хил ядродаги ҳар бир нуклонга тўғри келадиган боғланиш энергиясининг қиймати анча кичик бўлишини қуйидаги ҳисоблардан аниқлаб олиш

мумкин: битта дейтон ҳосил бўлишида масса дефекти 0,0024 м.а.б. га тенг, яъни 1 моль D_2 ҳосил бўлганда $2{,}22 \cdot 10^8$ кЖ энергия ажралиб чиқади; 1 моль гелион ҳосил бўлишида масса дефекти 0,0315 м.а.б. га тенг бўлиб унинг ҳосил бўлиш энергияси $2{,}9 \cdot 10^9$ кЖ дир; яъни 4 г D_2 ва шунча массадаги He нуклонлардан ҳосил бўлганда гелионнинг турғунлиги дейтонга нисбатан қарийб 13 мартадан зиёдроқ бўлар экан. Шу сабабли жуфт протонга эга бўлган ядролар тоқ зарядли ядроларга нисбатан барқарор бўлади ва улар табиатда кўпроқ тарқалганлигининг сабаби ҳам шунда.

Масса сонлари $A=4n$ ва $A=4n-2$ бўлган оила элементлари $A=4n-1$ ва $A=4n-3$ оилаларидаги элементларга қараганда кўпроқ тарқалган.

Ядро таркибидаги нуклонлар сони бир-биридан фарқ қилганда ортиқча миқдордаги протон тутган ядронинг барқарорлиги камаяди, бундай ядролардаги протонларнинг бири нейтронга айланиши ва ядродаги нуклон хиллари тенглашишга интилади, ва аксинча, протон сонига нисбатан нейтронлари кўп бўлган ядрода нейтрон протонга айланиб барқарор ядрога айланиши ҳам мумкин. Бундай жараёнлар даврий системанинг охиридаги радиоактив хоссага эга бўлган элементлар атомининг емирилиш кетма-кетлиги (радиоактив оилалар)га кузатилади. Оғир ядроларда Кулон кучлари $Z<N$ бўлишига, Паули принципининг талаби эса ($Z=N$) орасидаги оралиқ ҳолат бўлиши (компромисс ҳолат) юзага келади. Масалан, қўрғошиннинг турғун изотопида $Z=82$, $N=124,125$ ёки 126 бўлади. Агар масса сони $A>209$ бўлса (висмут ва ундан ўнг томонда жойлашган элементларда), бундай ядролар ўзидан α-заррача чиқаради (кулон кучлари кўп бўлганлиги туфайли). Кўпчилик сунъий радиоактивлик шундай жараёнларга мисол бўла олади.

Масалан, $^{20}_{9}F$ таркибида 11 та нейтрон ва 9 та протон бор, бу ядро ўзидан юқори энергияли электрон чиқариб битта нейтрони протонга айланади ва натижада 10 тадан протон ва нейтрон тутган янги ядро ҳосил бўлади:

$$^{20}_{9}F \rightarrow {}^{20}_{10}Ne + {}^{0}_{-1}e$$

Оғир элементларда нейтрон ва протонлар сони ортиб бориши сабабли итаришиш кучлари ҳам ортади, яъни ядро барқарорлиги камая боради, улардаги протон сонининг нейтрон сонига бўлган нисбати ортиб бориши билан ядро барқарорлиги ҳам кескин (масалан, уран ва ундан кейинги элементлар ядролари) камаяди.

Ҳозиргача аниқланган маълумотларга кўра нуклонларнинг биридан иккинчисига ўтиш схемаларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$ {}^{1}_{+}p+\tilde{\nu}\rightarrow {}^{1}_{0}n+{}^{0}_{+}e, \qquad {}^{1}_{+}p+{}^{0}_{-}e\rightarrow {}^{1}_{0}n+\nu, $$

$$ {}^{1}_{+}p+\mu\rightarrow {}^{1}_{0}n+\nu_{e}, \qquad {}^{1}_{+}p\rightarrow {}^{1}_{0}n+{}^{0}_{e}e+\nu $$

нейтронларнинг ўзгаришини эса:

$$ {}^{1}_{+}n\rightarrow {}^{1}_{+}p+\tilde{\nu}+{}^{0}_{-}e, \qquad {}^{1}_{0}n+\nu\rightarrow {}^{1}_{+}p+{}^{0}_{-}e $$

(бу схемаларда ${}^{0}_{-}e$ — электрон, ${}^{0}_{+}e$ — позитрон, $\tilde{\nu}_{e}$ — нейтрино, $\tilde{\nu}$ — антинейтрино, μ — мю мезон).

Яна мисол тариқасида сунъий радиоактив азотнинг углерод ядросига айланишини келтириш мумкин:

$$ {}^{13}_{7}\mathrm{N}^{*}\rightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C}+{}^{0}_{+}e $$

Бу жараёнда радиоактив ўзгариш битта протон нейтронга айланиши билан содир бўлади, ядро массаси ўзгармайди, лекин янги ядро пайдо бўлди. У элементлар жадвалида олдинги элементга нисбатан битта катак чап томонда жойлашган элементдир. Қуйидаги жараёнда эса сунъий радиоактив натрий ядросининг магний ядросига айланиши кузатилади:

$$ {}^{24}_{11}\mathrm{Na}^{*}\rightarrow {}^{24}_{12}\mathrm{Mg}+{}^{0}_{-}e $$

Тенгламадан кўринадики, натрий ядросининг нейтронларидан бири протонга айланди, ажралиб чиққан электрон эса ядро таркибида йўқ эди, у жараён давомида ҳосил бўлди, бундай ҳолат позитронга ҳам тааллуқли. Бундан қуйидаги муҳим хулоса келиб чиқади: ядродаги протон нуклонларининг бир кўриниши десак, нейтрон эса уларнинг иккинчи кўринишидир.

Асримизнинг 30-йилларида элементлар заррачалар сони 3 та бўлиб, улар (электрон, протон ва нейтрон) материя тузилишини тушунтиришга етарли эди. 60-йилларнинг ўрталарида бундай заррачалар сони 150 дан ортди ва уларнинг сони тобора ортиб бораётир. IV. 1-жадвалда яшаш даври катта бўлган элементар заррачаларнинг ҳозирги замон тушунчалари асосида синфларга бўлиниши келтирилган.

Катта яшаш даврига эга бўлган элементар заррачалар

Синф-лар	Оилалар	Элементар заррачалар	Белгиси	Тинч ҳолатдаги массаси. МэВ	Заряди	Спини	Анти заррача	Яшаш даври, с.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Лептонлар	электрон	фотон	γ	0	0	1	γ	∞
		электрон нейтриноси	ν_e	0	0	1/2	$\tilde{\nu}$	
		электрон	e	0,51	—e	1/2	+e позитрон	∞
	мюон	мюон нейтриноси	ν_μ	0	0	1/2	$\tilde{\nu}_\mu$	∞
		мюон	μ	105,6	—e	1/2	μ^+	$2{,}2\cdot10^{-6}$
Адронлар	мезон	пион	π^0	135	0	0	π^0	$1{,}8\cdot10^{-16}$
			π^+	140	+e	0	π^-	$2{,}5\cdot10^{-8}$
		Каон	K^+	494	+e	0	K^-	$1{,}2\cdot10^{-8}$
			K^0	498	0	0	$\tilde{K}^0$	$0{,}9\cdot10^{-10}(K^0_1)$ $5{,}6\cdot10^{-8}(K^0_2)$
		η—мезон	η^0	548	0	0	$\tilde{\eta}^0$	$\sim10^{-17}$
	Барион	**Нуклонлар:**						
		протон	p	938	+e	1/2	$\tilde{p}$	∞
		нейтрон	n	938	0	1/2	$\tilde{n}$	10^3
		гиперонлар:						
		Λ—заррача	Λ^0	1115	0	1/2	$\tilde{\Lambda}^0$	$2{,}6\cdot10^{-10}$
		Σ—заррача	Σ^+	1189	+e	1/2	$\tilde{\Sigma}^+$	$0{,}8\cdot10^{-10}$
			Σ^0	1192	0	1/2	$\tilde{\Sigma}^0$	$\sim10^{-10}$
			Σ^-	1197	−e	1/2	$\tilde{\Sigma}^-$	$1{,}6\cdot10$
		Ξ—заррача	Ξ^0	1314	0	1/2	$\tilde{\Xi}^0$	$3\cdot10^{-10}$
			Ξ^-	1320	−e	1/2	$\tilde{\Xi}^-$	$1{,}7\cdot10^{-10}$
		Ω—заррача	Ω^-	1675	−e	3/2	$\tilde{\Omega}^-$	$0{,}7\cdot10^{-10}$

Улардан бири ягона заррача — **фотондан** иборат, бу синф учун асосий тавсиф — фақат электрмагнит табиатли таъсирлашувчи элементар заррачалардан иборат (гравитацион таъсирлашув ҳам ўз-ўзидан содир бўлади деб ҳисобланиши табиийдир).

Иккинчи синф — **лептонлар** ўзаро кучсиз таъсирлашувда қатнашади, улар электромагнит таъсирлашувда ҳам иштирок этади. Лептонлар икки оиладан — электрон (элек-

троннинг ўзи ва унинг нейтриноси) ва μ — мюон оиласи (μ — мюоннинг ўзи ва мюон нейтриноси)дан иборат.

Кўп хил заррачаларни бирлаштирган учинчи синф аъзолари кучли таъсирлашувчи **адронлардан** иборат. Бу заррачалар ҳамма турдаги таъсирлашувларда — электромагнит (зарядланган заррачаларга хос бўлган) ва кучсиз таъсирлашувларда ҳам иштирок этиши мумкин. Бу синф мезон ва барион оилаларидан иборат. Улардан кимёвий аҳамияти катта бўлган гуруҳи — барионлар икки гуруҳдан — **нуклонлар** ва **гиперонлардан** таркиб топган.

Элементлар заррачаларининг бир-бирига айланиши улар учун энг муҳим хоссадир. Электрон, протон, фотон ва нейтринолардан ташқари бошқа ҳамма элементар заррачалар нотурғундир.

1982 йилга келиб адронлар сони 200 дан ортиб кетди. Ҳозирда ҳам уларнинг яна бошқа турлари кашф этилмоқда. Адронларнинг кўлами чекли ($\sim 10^{-15}$ м) бўлиши уларнинг ўзи элементар заррача эканлиги ҳақидаги фикр бироз нотўғри эканлигидан дарак беради. Тахминларга кўра адронларнинг ўзи 6 хил субядро заррача — кварклардан иборат. Бундай заррачалар бизга маълум бўлган энг кичик электр зарядининг касрий қийматини ташкил этиши мумкинлиги аниқланди. Агар шу гипотеза тўғри бўлиб чиқса, унда элементар заррачалар фақат учта — фотон, лептон ва кварклардан иборат бўлади. Лекин ҳозиргача адронларни парчалаш натижасида кварклар олингани йўқ, бунда фақат янги адронлар ҳосил бўлиши кузатилмоқда.

Ядро таркибидаги протон ёки нейтронлар миқдорига ва атом массасига қараб элементлар уч гуруҳга бўлинади:

изотоплар — буларда протонлар сони ўзгармайди, нейтронлар миқдори ўзгарувчан (демак, атом массаси ҳам ўзгарувчан) бўлади;

изобарлар — протонлар ва нейтронлар сони ўзгарувчан, лекин атом массаси ўзгармас бўлган ядролар туркуми;

изотонлар — нейтронлар, протонлар ва атом массаси ўзгарувчан бўлган ядролар.

Изотопия ҳодисаси деярли ҳамма элементларда учрайди. Кўпчилик элементлар бир неча изотоплар аралашмасидан иборат. Масалан, табиатда қўрғошиннинг атом массаси 206, 207 ва 208 м.а.б. га, ядро заряди эса 82 га тенг бўлган учта изотоп аралашмасидан иборат. Аралашмадаги изотоплар атом массаларининг ўртача катталиги 207, 21 м.а.б. га тенг. Даврий системадаги айрим элементларда

изотоплар сони ҳар хил, масалан, қалай элементининг 10 та табиий изотопи, ксенон ва теллурнинг 9 тадан, кислород ва водороднинг 3 тадан, фторда эса ягона изотоп бор бўлса, гелийнинг $^{3}_{2}He$, $^{4}_{2}He$, $^{5}_{2}He$, $^{6}_{2}He$ ва $^{8}_{2}He$ каби изотоплари маълум.

Тартиб рақами жуфт бўлган элементларнинг изотоплари кўп, тоқ сонлиларники эса кам. Кўпчилик изотопларнинг 0,001 гача аниқлик билан топилган атом массалари бутун сонлар билан, Д. И. Менделеев даврий системасидаги кўпгина элементларнинг атом массалари эса каср сонлар билан ифодаланади, чунки, айни элементнинг даврий системада келтирилган атом массаси уни ташкил қилган изотоплар аралашмасининг ўртача атом массасига тенг бўлиб, бу қиймат изотопларнинг қандай фоизларда аралашганига боғлиқ. Масалан, хлорнинг даврий системада келтирилган атом массаси 35, 453, у икки изотопдан иборат: уларнинг бири ^{37}Cl (24%) ва иккинчиси ^{35}Cl (76%) дир. Айни элементнинг барча изотопларида ядроларидаги протонлар сони баробар, лекин нейтронлар сони ҳар хил бўлади. Енгил элементларнинг изотопларида нейтронлар сони протонлар сонига тенг ёки ундан сал ортиқроқ бўлади. Элементларнинг тартиб рақамининг ортиши билан уларнинг барқарор изотоплари ядроларида нейтронлар сони ортиб боради. Масалан, ^{37}Cl ядросида 20 та нейтрон, ^{35}Cl да эса 18 та нейтрон бор. Элементлар даврий системасини тузишда Д. И. Менделеев никелни (атом массаси 58,69) кобальтдан (атом массаси 58,93) кейин, йодни (атом массаси 126,905) теллурдан (атом массаси 127,60) кейинги тўғри жойлаштирганлиги ҳам, кейинчалик калийни аргондан кейинги катакка тўғри қўйилганлиги ҳам, изотопларнинг протон ва нейтронлардан тузилганлиги асосида тушунтирилиши мумкин, чунки тартиб рақами кичик бўлган элементнинг асосий қисмини оғир изотоплар ташкил қилса, унинг ўртача атом массаси даврий системада ўша элементдан кейинги катакка жойлашган элементнинг ўртача атом массасидан катта бўлиши мумкин. Масалан, аргон учта изотопдан, яъни $^{36}_{18}Ar$, $^{38}_{18}Ar$, $^{40}_{18}Ar$ дан, калий эса $^{39}_{19}K$, $^{40}_{19}K$, ва $^{41}_{19}K$ изотоплар аралашмасидан иборат. Калийнинг 93% и унинг энг енгил изотопи $^{39}_{19}K$ дан, аргоннинг 99 фоизи эса унинг энг оғир изотопи $^{40}_{18}Ar$ дан ибо-

рат. Шунинг учун тартиб номери 19 бўлган калийнинг ўртача атом массаси —39,1 м.а.б., таргиб рақами 18 бўлган аргоннинг ўртача атом массаси —39,95 м.а.б. дан кичикдир.

Айни элементнинг барча изотоплари ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан бир-бирига жуда яқин бўлгани учун ўша элемент изотопларини бир-биридан ажратиш жуда қийин; уни амалга ошириш учун фракцион ҳайдаш, қайта-қайта диффузиялаш ва бошқа физик усуллардан фойдаланилади. Изотоплар кашф этилганидан кейин «кимёвий элемент» тушунчасига қуйидагича таъриф берилади-ган бўлди: *ядроларининг заряди бир хил бўлган атомлар тури кимёвий элементдир.* Демак, кимёвий элемент тушунчасини таърифлашда ядро заряди асос қилиб олинади. Ҳозирда 105 та элементнинг 250 та изотопи маълум (радиоактив изотоплар булар жумласига кирмайди).

Кўпчилик элементлар изотопларининг массаси бир-бирига яқин бўлиб, улар орасидаги айирма бир неча фоизни ташкил қилади. Лекин водород бундан мустасно. Водороднинг иккинчи изотопи — дейтерийнинг массаси, унинг биринчи изотопи — протий массасидан икки марта катта. Табиий водородда дейтерийнинг миқдори 0,02% ни ташкил қилади: унинг учинчи изотопи — тритий радиоактив модда бўлиб, табиатда деярли учрамайди.

Бир элемент изотопининг атом массаси бошқа бир элементнинг бирор изотопи атом массасига тенг бўлиши мумкин. Масалан, кальцийнинг бир изотопининг нисбий атом массаси 46, титаннинг бир изотопининг нисбий атом массаси ҳам 46, лекин бу икки элемент бошқа-бошқа кимёвий хоссаларга эга.

Атом массаси бир-бирига тенг, лекин ядро заряди бошқа-бошқа бўлган элементлар изобарлар дейилади (isos — бир хил ва baros — вазн сўзларидан олинган), мисол тариқасида бир неча изобарларни кўрсатиб ўтамиз:

$^{65}_{29}$Си ва $^{65}_{30}$Zn; $^{40}_{18}$Ar, $^{40}_{19}$K ва $^{40}_{20}$Ca; $^{54}_{24}$Cr ва

$^{54}_{26}$Fe; $^{86}_{36}$Kr ва $^{86}_{38}$Sr; $^{180}_{72}$Hf ва $^{180}_{74}$W.

IV.2. Атом ядросининг структураси

Атом ядроси учун нуклонлар орасида содир бўладиган ядро кучлари энг муҳим тавсиф бўлади. Бундан ташқари атом учун яна бир неча хусусиятларни кўриб чиқамиз.

Ядронинг ҳажми унинг **радиуси** R билан характерланади, унинг катталиги масса сони билан қуйидагича боғланган $R = r_0\sqrt{A}$, бунда $r_0 = (1{,}1—1{,}2)\cdot10^{-15}$ м. Бундан ташқари, ядро хусусий механик момент — **спинларга** эга. Унинг миқдори ҳар бир нуклон спинлари йиғиндиси ва нуклонларнинг ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган ҳаракат момент миқдори билан белгиланади. Масса сони *A* нинг катта-кичиклигига қараб спин қиймати бутун ёки яримга каррали бўлиши мумкин. Агар *A* нинг қиймати жуфт бўлса, спин бутун, тоқ бўлса унинг спини ярим каррали қийматга эга бўлади. Жуфт-жуфт ядролар спини нолга тенг, чунки нуклонларнинг механик моменти бир-бирига қарама-қарши ҳолатда бўлади.

Атом ядроси **магнит диполь ва электр квадруполь моментга** эга. Магнит диполь момент зарядга эга бўлган протонларнинг ядро кўламида ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган хусусий магнит момент ва доимий ҳаракат жараёнида сферик симметрия бўлмаслигидан келиб чиқади.

Электр квадруполь момент эса заряднинг тақсимланиши ҳам сферик симметрияга эга бўлмаслик сабабидан келиб чиқади. *Магнит диполь момент спин ≤1/2 бўлганда, электр квадруполь момент спини ≤1 бўлганда кузатилади.* Жуфт-жуфт ядроларда спинлар йиғиндиси нолга тенг, шунинг учун уларда иккала хусусият — магнит ва электр момент йўқ. Ядро энергияси турли қийматга эга бўлган қўзғалган ҳолатлар учун тегишли бўлган спектрал хусусият мавжуд. Ядронинг энергетик ҳолатлар спектри дискрет энергетик соҳаларидан иборат, шу билан улар атомдаги электрон спектридан фарқ қилади, яъни ядро нуклонларидан бири ядродан узилганда худди атомлардаги каби ионланган ҳолатга ўтмайди, бошқача айтганда, ядродаги нуклоннинг бирортаси ҳам ядродан чиқиб кетиши учун етарли энергияга эга бўла олмайди, қўзғалган ҳолатдаги ортиқча энергия ягона заррачада эмас, балки ҳамма нуклонлар орасида текис тарқалган ҳолатда бўлади.

Ҳозиргача назарий физика атом ядросини батафсил тавсифлаш учун етарли маълумотларга эга эмас, шу сабабли ядро хоссаларининг айрим ҳолатларини тушунтиришга қодир бўлган турли моделлар таклиф этилган.

Ядрода содир бўладиган жараёнларнинг кўпчилигини қуйидаги назариялар асосида тушунтирилади:

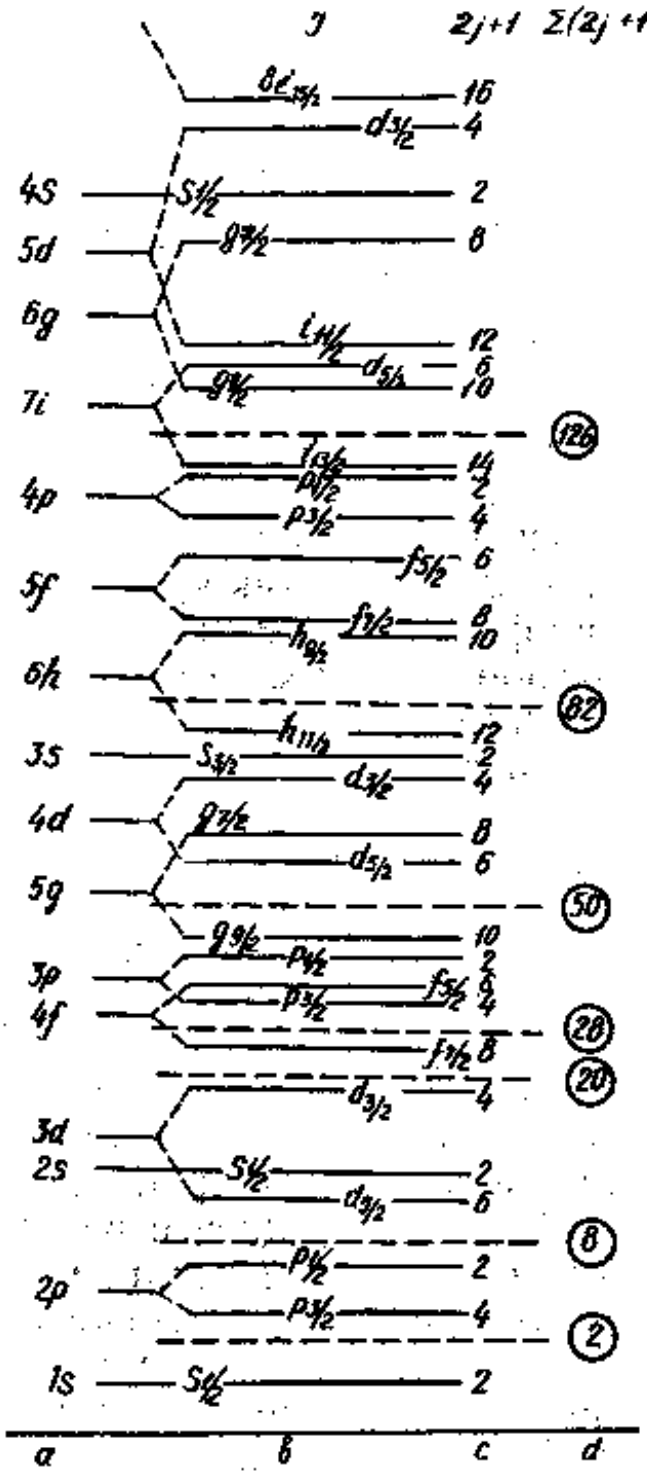
а) ядродаги заррачаларнинг бир-бирига алоқаси бўлмаган (индивидуал) хусусиятлари орқали биринчи турдаги ҳодисалар;

б) заррачаларнинг ҳамкорликда (коллектив) бўлиш хусусияти асосида иккинчи турдаги ҳодисаларни тушунтирилади.

Биринчи турдаги ҳодисаларни *ядро қобиқлар модели*, иккинчи хилдагиларни эса — *ядронинг томчи модели* асосида тушунтириш мумкин.

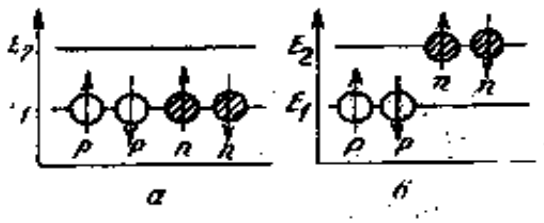
Қобиқлар моделига биноан атомдаги электронлар каби ядро таркибидаги протон ва нейтронлар ҳам энергетик қобиқларга жойлашади, тугалланган қобиқларга эга бўлган ядролар «сеҳрли ядро» деб номланади, бундай ядролар даврий системадаги нодир газларни эслатади. Атомдаги электростатик кучлар билан ядро кучлари бир-биридан фарқ қилиши сабабли атомдаги электрон ва ядродаги нуклонлар қобиқларда жойлашиш тартиби бир хил бўлмайди. Бу модель тажрибада аниқланган ядро хоссаларидаги баъзи даврийликни, енгил ядролар структурасини, ядро изомерия ҳодисаларини тушунтира олади, унинг афзаллиги ҳар бир протон ва нейтронлар ҳаракатини тавсифлай олишидадир. Энергиялари ўзаро бир-бирига яқин бўлган қобиқчалар ядро қобиғини ташкил этади. Нуклонни бир қобиқдан иккинчи қобиққа ўтказиш учун талаб этиладиган энергия бир қобиқ таркибидаги қобиқчалар орасидаги энергетик фарқдан сезиларли даражада катта бўлади, шу сабабли нуклонлар билан тўлган қобиқлар анча барқарор бўлади. Ҳозирда етарли миқдордаги маълумотлар йиғилган ушбу модель ҳақидаги илк тушунчалар 30-йилларда баён этилган эди. Бу моделга биноан, сферик симметрияли майдонда нуклонлар тўртта квант сон — n, l, j, m билан белгиланади. Бош квант сон n бир хил l та эга бўлган қобиқчаларнинг жойлашиш тартибини белгилайди (қобиқчалар пастдан юқорига n нинг қиймати ортиб бориши тартибида жойлаштирилади). Атом спектроскопиясидан фарқ қилиб, қобиқчалар n=1 дан ҳар бир l учун номерланади.

l, j, m лар тегишли равишда *нуклонларнинг орбитал*, тўла моментларининг квант сонлари, ҳамда танланган ўққа нисбатан j *проекциясидир*. Турли хил l=0, 1, 2, 3, қийматлари учун спектроскопияда қабул қилинган s, p, d, ва f каби ҳарфлар билан белгиланади. Ҳар қайси l учун j квант сон иккита қийматни $j=l\pm1/2$ (нуклон спин ва орбитал моментининг параллель антипараллель ҳолатлари учун) қабул қилади. $j=l+1/2$ ва $j=l-1/2$ учун уларнинг скаляр қийматлари турли ишорага эга бўлганлиги учун бир хил l



IV. 2-расм. Ядронинг қобиқ модели асосида энергетик қобиқчалар кетма-кетлиги (а), спин-орбитал таъсирлашувнинг $j=l+1/2$ ва $j=l-1/2$ таъсирида пайдо бўлган ҳолатлар (в), уларнинг ҳар бирига тааллуқли бўлган қобиқчалардаги нуклонлар сони (с) ва тугалланган қобиқлардаги нуклонлар хилларининг сони (d).

ва турли j учун қобиқчалар энергиялари бир биридан фарқ қилади. Бошқача айтганда, спин-орбиталь таъсирлашувни ҳисобга олганида ҳар бир $l\neq 0$ бўлган қобиқчалар иккита ҳолатга тақсимланади. Спин ва орбиталь ҳаракат момент миқдорининг параллель жойлашган ҳолати $j=l+1/2$ учун энергия сатҳи пастроқ, антипараллель ҳолати $j=l-1/2$ учун энергетик сатҳ юқорироқ бўлади (IV. 2.-расм). Қобиқчалар орасидаги энергетик фарқни ифодалайдиган масофа ҳам l қиймати ортиб бориши билан $(2l+1)$ нисбатда ортиб боради. Ҳар бир қобиқча учун n, l ва j қийматларини шу



IV.3-расм. Қарама-қарши спинли нуклонларнинг тўрттаси бир қобиқчада жойлашганда энергетик афзаллик ҳолати (а) ва шу миқдордаги нуклонларнинг иккита қобиқчада жойлашганда энергетик жиҳатдан ноқулай вазият (в) содир бўлиши.

расмдан кўриш мумкин. Қобиқчаларда протон ва нейтронлар бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда Паули принципи асосида жойлашади. Ҳар бир протон қобиқчасида $2j+1$ протон, ҳар бир нейтрон қобиқчасида ҳам шунча нейтрон жойлашиб боради.

$l \geq 3$ дан бошлаб $j=l+1/2$ энергетик сатҳлар бошқа қобиқчалар соҳаси билан яқинлашади, ҳатто энергетик соҳалар кесишади ҳам. $1s_{1/2}$ қобиқчадан бошлаб ҳар бир қобиқдаги нуклонлар сони «сеҳрли сон»га тенг бўлади.

Биринчи қобиқ учун $j=l-1/2=1-1/2=1/2$ га тенг бўлади ва у фақат $1s_{1/2}$ энергетик сатҳдан иборат бўлади, унда фақат бир хил нуклонлардан иккитаси жойлаша олади. Бу қобиқчада фақат нейтрон ёки протон бўлса, қарама-қарши спинли иккитагина нуклон жойлашар эди, уларнинг иккитаси протон қобиқчасида жойлашса Паули принципи бузилмайди. Тўртта нуклон бир энергетик қобиқчани эгаллаши энергетик афзалроқ бўлади (IV. 3-расм). Шундай қилиб *биринчи энергетик қобиқда* 2 та нейтрон ва 2 та протон тутган гелий ядроси шаклланади.

Иккинчи қобиқ $p_{1/2}$ ($j=l-1/2$) ва $p_{3/2}$ ($j=l+1/2$) таркибий қисмлардан иборат бўлади, улардан биринчисида 2 та (яъни $2\cdot 1/2+1=2$) нуклон, иккинчисида эса 4 та (яъни $2\cdot 3/2+1=4$) нуклонлар жойлаша олади. Биринчи ва иккинчи қобиқларда жами бўлиб 8 та нейтрон ва шунча протон жойлашади, бундай ядрода $\left(\frac{16}{8}\mathrm{O}\right)$ икки карра «сеҳрли» ҳолат юзага келади.

Учинчи қобиқ 12 та нуклонлар билан тўлади (6+4+2) ва учта қобиқ тўлган ядро жами бўлиб 20 та нейтрон ва 20 та протон $\left(\frac{40}{20}\mathrm{Ca}\right)$ га эга бўлади. Қолган ядро қобиқларида 28(20+8), 50(28+4+6+2+10), 82(50+4+6+2+10), 126(50+8+6+12+4+2) та нуклонлар (ҳам нейтрон ва шунчадан протонлар) жойлашиши мумкин. Бу қобиқлар тўлиб боришида Кулон қонунидан келиб чиқадиган итаришиш кучларининг таъсири кучайиб боради, бу эса протонлар жой-

лашадиган қобиқчаларнинг энергияси анча юқорироқ бўлишига олиб келади. Шу сабабли тўлган қобиққа эга бўлган барқарор ядроларда (A>40 бўлганда) турли миқдорда протон ва нейтрон бўлади: $^{88}_{38}Sr$, $^{120}_{50}Sn$, $^{128}_{56}Ba$, $^{208}_{12}Pв$ ва ҳоказо.

Ядронинг «томчи» (ёки «суюқлик») моделига биноан ядро гидродинамик хусусиятга эга, уни ядродаги нуклонлардан иборат бўлган суюқлик деб қабул қилинади. Бу моделга биноан ядро заррачалари умумлашган ҳолатда бўлади. Суюқлик томчисининг сирт таранглиги, ҳажми маълум катталикка етгунча тебранма ҳаракат унинг турғунлигига таъсир кўрсата олмайди, лекин унинг массаси сирт таранглиги кучидан ортганда томчи икки қисмга парчалангандек оғир ядролар ҳам ўз-ўзидан парчаланиб кетиши бу модель ҳам ўзига яраша баъзи ҳодисаларни тушунтира олишидан дарак беради. Радиоактив емирилиш жараёнида ядро сиртининг тебранма ҳаракатига ҳамма нуклонлар ўз ҳиссасини қўшади. Суюқликнинг томчи ҳажмидаги заррачалари, сирт таранглик коэффициенти ядродаги сирт юзасидаги заррачаларни бир-бирига тортиб турувчи энергиясини эслатади. Бу модель ядронинг ҳажми нуклонлар миқдорига пропорционал, яъни ядро моддасининг зичлиги доимий қийматга эга, турли хил ядроларда нуклонларнинг ўртача боғланиш энергияси тахминан бир хил бўлишини осон тушунтиради. Бу модель асосида нуклонларнинг боғланиш энергиясини ифодаловчи тенглама (IV. 1) номаълум z дан бошлаб ядролар турғун ҳолатга ўтишини тушунтира олади.

Биз юқорида кўриб ўтган «қобиқлар» ва «томчи» моделлари *ядро энергиясини* қандай тушунтиришини қуйидаги қиёсий тавсифдан кўриш мумкин:

«қобиқ» модели:	«томчи» модели:
1. Ядро ҳажмидаги заррачалар сонига пропорционал: $B_1=a_1A$ Бу ерда: $B=\Delta MC^2$	1. Томчидаги заррачаларни боғлаб турувчи энергия (конденсация энергияси) ҳажмдаги заррачалар сонига пропорциональ
2. Ядро юзасида жойлашган заррачалар тортишуви: $B_2=-a_2A^{2/3}$	2. Суюқлик томчиси юзасидаги заррачалар энергияси сирт таранглик кучи билан боғлиқ.
3. Протонлар орасидаги итариш: Кулон кучлари $B_3=-a_3z^2A-1/3$	
4. Паули принципининг таъсири: $B_4=-a_4(0,5A-z)^2A$	

Томчи моделида ядрога ташқаридан таъсир қилган (ядрони бомбардимон қилган заррачалар) энергия коллектив хусусиятга эга бўлган ҳамма нуклонлар орасида тақсимланади, нуклонларнинг барчаси бир хил даражада қўзғалган ҳолатга ўтади. Бу ҳолат ядро заррачаларига хос хусусиятни тўғри акс эттиради. Агар нуклонлар шундай хусусиятга эга бўлмаганда эди, бомбардимон натижасида ядролар икки катта қисмга парчаланмасдан якка заррача ядродан отилиб (атомларда электронларнинг чиқиб кетиши натижасида ионланган ҳолга ўтгани каби) чиқиши кузатилиши керак эди. Суюқлик томчисининг зичлиги ва унинг таркибидаги суюқлик молекулаларининг қўшни молекулалар билан муносабати ҳам бир хил ва томчи ҳажми билан боғлиқ эмас. Бу модель масса сонининг умумий боғланиш энергияси билан муносабатини, кўпчилик ядро реакцияларини тўғри тушунтириш имкониятига эга. Иккала модель маълум чегарада ядро хусусиятларини тушунтира олади.

Умумлаштирувчи (бирлашган) ядро модели асосида тугалланган қобиқлардаги нуклонлар ядро ўзагини ташкил қилади ва улардан ташқарида жойлашган нуклонлар ўзак билан таъсирлашиши натижасида ўзак деформацияга учрайди. Бу модель жуфт-жуфт ядроларга хос бўлган сферик симметрия бузилиб деформацияга учраганда электрик ва квадруполь моментлар пайдо бўлишини ва уларнинг қийматларини тушунтириб беради.

IV.3. Элементларнинг бир-бирига айланиши ва радиоактив моддалар. Фаянс ва Содди қонуни

Бирор элементдан бошқа бир элемент ҳосил қилиш учун унинг ядро зарядини (яъни ядродаги протонлар сонини) ўзгартириш зарур. Ядронинг заряди ўзгарганидан кейин атомдаги электронлар сони ҳам ўзгаради. Ядрони ташкил этган заррачаларнинг ўзаро боғланиш энергияси катта бўлганлиги учун ядро таркибини ўзгартириш ниҳоятда қийин. Лекин бу ишни амалга ошириш учун табиий радиоактивликдан фойдаланилади. Элементларнинг радиоактив емирилиши натижасида α($^4_2$He ядроси) ва $^0_{-}\beta$ зар-

рачалар (улардан ташқари электромагнит тўлқин ν— нурлар) атофга сочилади.

1913 йилда К. Фаянс ва Ф. Содди радиоактив емирилиш жараёнида силжиш қоидаси ёки радиоактив силжиш қонунини таърифладилар: *Агар ядро таркибидан ҳар бир α-заррача чиқиб кетганида ҳосил бўлган янги элементларнинг тартиб номери иккитага, массаси эса тўрт бирликка қадар камайса, ҳар бир β –заррача сочилганда эса янги ҳосил бўлган элемент тартиб рақами биттага ортади, массаси эса ўзгармай қолади.*

Бу қонун радиоактив емирилиш жараёнида ҳосил бўладиган маҳсулотларни тўғри аниқлашдаги энг муҳим қоидадир.

Барқарорлиги кам бўлган ядролар ўз-ўзидан емирилиб янги элементлар ядроларини ҳосил қилади. Биринчи марта 1895 йилда А. Беккерель кузатган радиацион ҳодиса уран ядросининг емирилишига тегишли эди:

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He$$

Ядролар парчаланиши натижасида бир неча хил жараёнлар содир бўлади, уларни қисқача кўриб чиқамиз.

α-*емирилиш* оғир (масса сони 200 дан ортиқ бўлган) элементларда кузатилади, масалан: $^{232}_{90}Th \rightarrow ^{228}_{88}Ra + ^{4}_{2}He$. Бу жараёнда элементнинг тартиб рақами 2 га, масса сони эса 4 бирликка камаяди.

$^{0}_{-}\beta$ — *емирилиш* жараёнида ядродаги нейтронларнинг бири протон ва электронга айланади, катта энергияли электрон ядродан отилиб чиқади. Емирилиш натижасида ҳосил бўлган элемент тартиб рақами бошланғич элементникига нисбатан битта ортади, масса сони ўзгармайди. Янги ҳосил бўлган ядро дастлабки ядронинг *изобарига* айланади. Одатда, α-емирилиш кетидан β-емирилиш ҳам юзага келиши кузатилади, натижада N/Z нисбати турғун қийматга яқинлашади.

$^{0}_{+}\beta$ — емирилиш натижасида ядродаги протон нейтронга айланади, ядродан позитрон чиқиб кетади, ядро масса сони ўзгармайди, лекин янги элемент ядро заряди дастлабки элементникидан битта кичик бўлади.

К — орбиталдаги электроннинг ядрога «қулаши», («қамралиши») ядродаги протоннинг бири ядрога энг яқин бўлган орбиталдан (К — қабат) электронни бириктириб олиши ва нейтронга айланишига олиб келади. Натижада ядро заряди бирга камаяди. К — қамралиш ва $^{0}_{-}\beta$ — емирилишда ядро заряди бирга камаяди, лекин масса сони ўзгармайди, ядро айни элементнинг *изобарига* айланади:

$$^{A}_{z}Э + \bar{e} \rightarrow {}^{A}_{z-1}Э + \nu \text{ (нейтрино).}$$

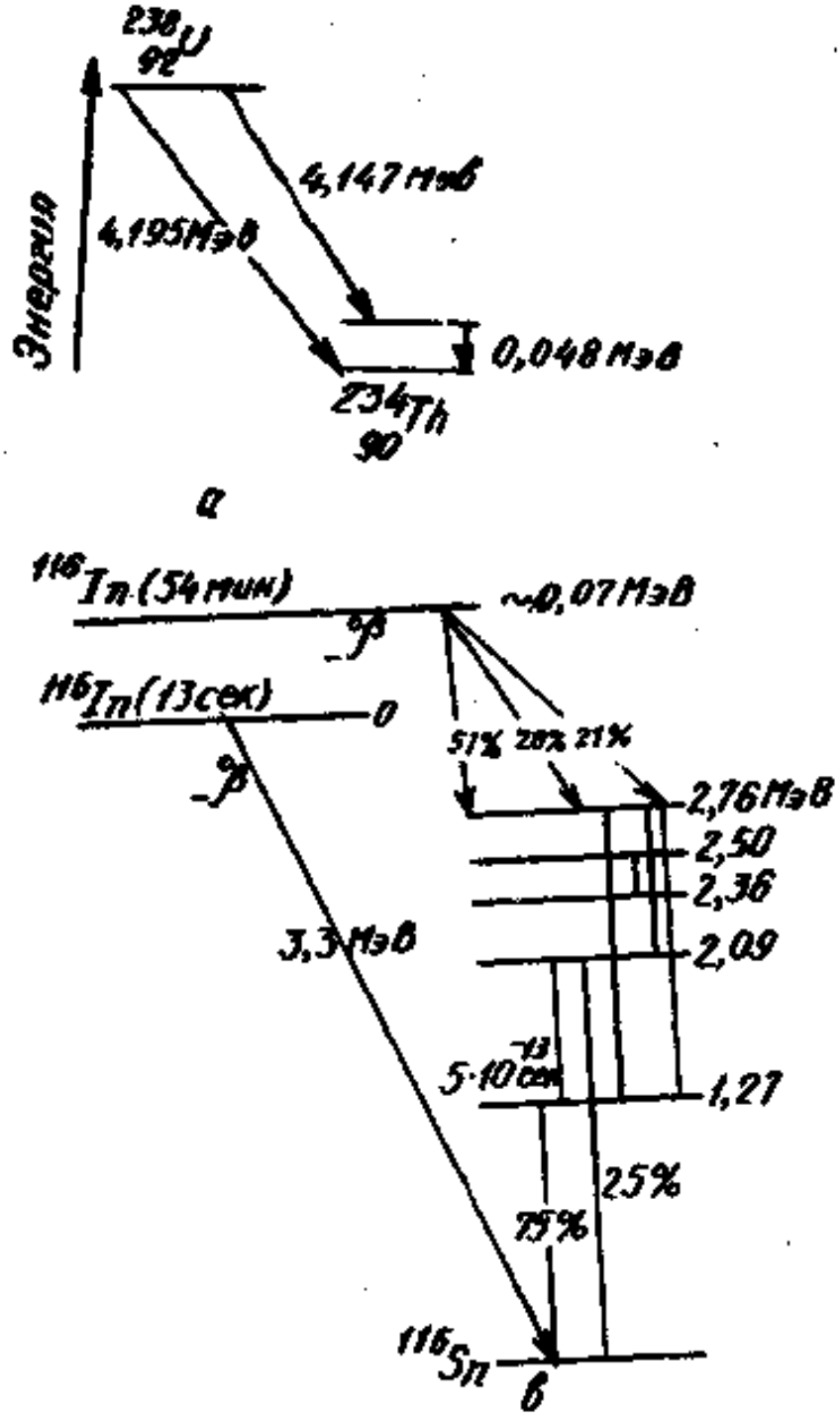
γ — нурланиш одатда ядро ўзидан икки хил энергияга эга бўлган α — заррача сочганда содир бўлади. Масалан, $^{238}_{92}U$ ядроси торий ядросига айланганда энергиялари 4,195 ва 4,147 МэВ бўлган α — заррачалар ҳосил бўлади. Бундай ҳолатдаги заррачаларнинг энергияларининг фарқи 0,048 МэВ ν — нур кўринишида ядродан чиқиб кетади, унинг энергияси электрмагнит тўлқинларининг энг юқори энергияли қисми — рентген ёки бошқача айтганда ν — нурлар соҳасига мос келади. Шундай энергияга эга бўлган тўлқин узунлик:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Ж}\cdot\text{с} \cdot 3 \cdot 10^{-8}\ \text{м}\cdot\text{с}^{-1}}{0{,}048 \cdot 10^{6}\ \text{эВ} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{Ж}} = \frac{1{,}9878 \cdot 10^{-25}\ \text{Ж}\cdot\text{м}}{0{,}077 \cdot 10^{-13}\ \text{Ж}} =$$

$=0{,}26 \cdot 10^{-10}$ м$=0{,}026$ нм га тўғри келади.

Турли хил энергияли α- заррачаларнинг ҳосил бўлишини IV.4-расмдаги схемалардан кўриш мумкин. Уран емирилишида ҳосил бўладиган торий фақат асосий энергетик ҳолатдагина бўлмай, у ўзининг қўзғалган ҳолатига ҳам ўтиши мумкин (а). Юқори энергетик ҳолатдаги ядро (қўзғалган ҳолат)нинг яшаш даври жуда қисқа бўлиб, ядро асосий энергетик ҳолатга ўтиши натижасида энергиялар фарқи (0,048 МэВ) ν- нур кўринишида атрофга сочилади. Бу расмда келтирилган содда энергетик диаграммага қараганда мураккаброқ бўлган ν - нурланиш ҳолатлари ҳам кузатилар экан, бундай ҳолатларни текшириш ядрода нуклонлар жойлашадиган мураккаб тузилишга эга бўлган энергетик қобиқчалар мавжуд эканлигини кўрсатади (в).

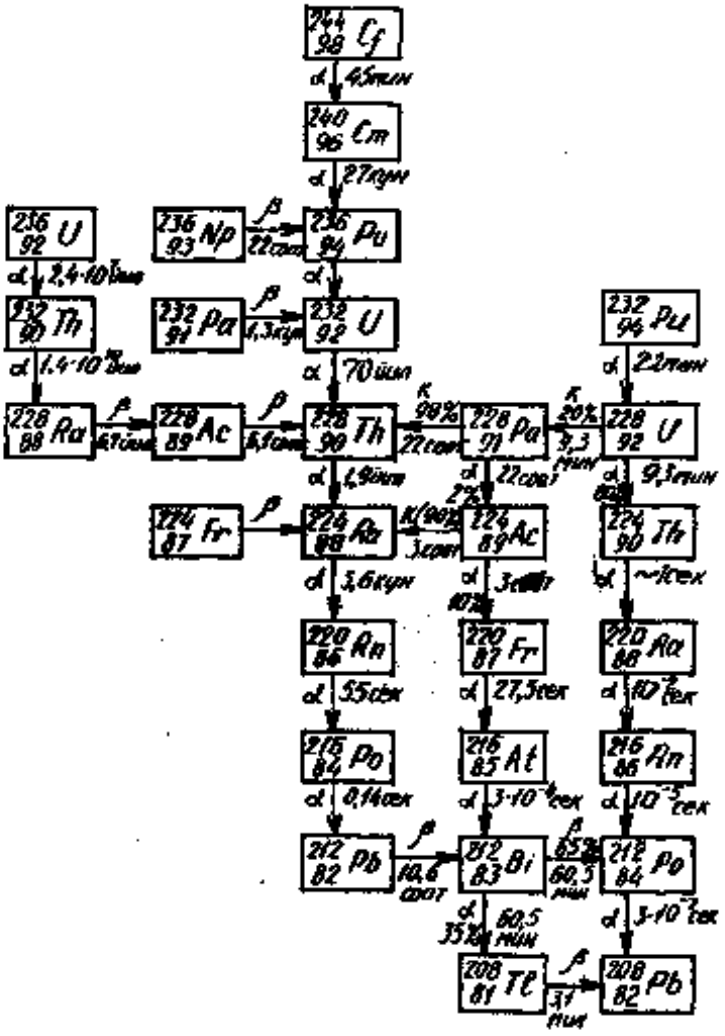
Табиий радиоактив моддаларнинг таркибидаги атомларнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган бир қатордаги изотопларнинг массалари бир-биридан 4 м.а.б.га фарқ қилиши аниқланган. Бундай жараён амалга оширишдан олдин ядрода тайёр Не заррача йўқ эди, лекин ядро энергетик афзалроқ бўлган ҳолатга ўтишида нуклонларнинг мустаҳкам гуруҳи — 2 та протон ва 2 та нейтрон бирлашиб ^4_2He га айланиши системанинг энергиясини камайтиради. Бу ҳодиса кўпчилик радиоактив емирилиш натижасида α- ва β- заррачалар ҳосил қилиб емирилишининг сабаби бўлади.



IV.4-расм. β-емирилишдан кейин ҳосил бўладиган γ-нурланиш схемаси: а— $^{238}_{92}U$ нинг икки хил энергияли ядро изомери ва β-емирилишидан кейин ҳосил бўлган 6 хил энергияга эга ҳолатдан асосий ҳолатга ўтишда содир бўладиган ўзгаришлар схемаси.

Ҳозир фанга маълум бўлган емирилишлар 4 оилани ташкил қилади.

1. Торий оиласини ташкил этувчи табиий радиоактив элементларнинг масса сони $A=4n$ формула орқали ифодаланади (n — оилани ташкил этувчи изотопларнинг масса сонини 4 га бўлганда келиб чиқадиган бутун сон). Бу оилага хронологик жиҳатдан кейинроқ топилган изотоплардан $^{244}_{98}Cf$, $^{240}_{96}Cm$, $^{236}_{92}U$, $^{236}_{93}Np$, $^{236}_{94}Pu$, $^{232}_{94}Pu$, $^{232}_{91}Pa$ лар



IV.5-расм. Торий оиласи (A=4*n*) да радиоактив емирилиш кетма-кетлигида ҳосил бўладиган изотоплар қатори.

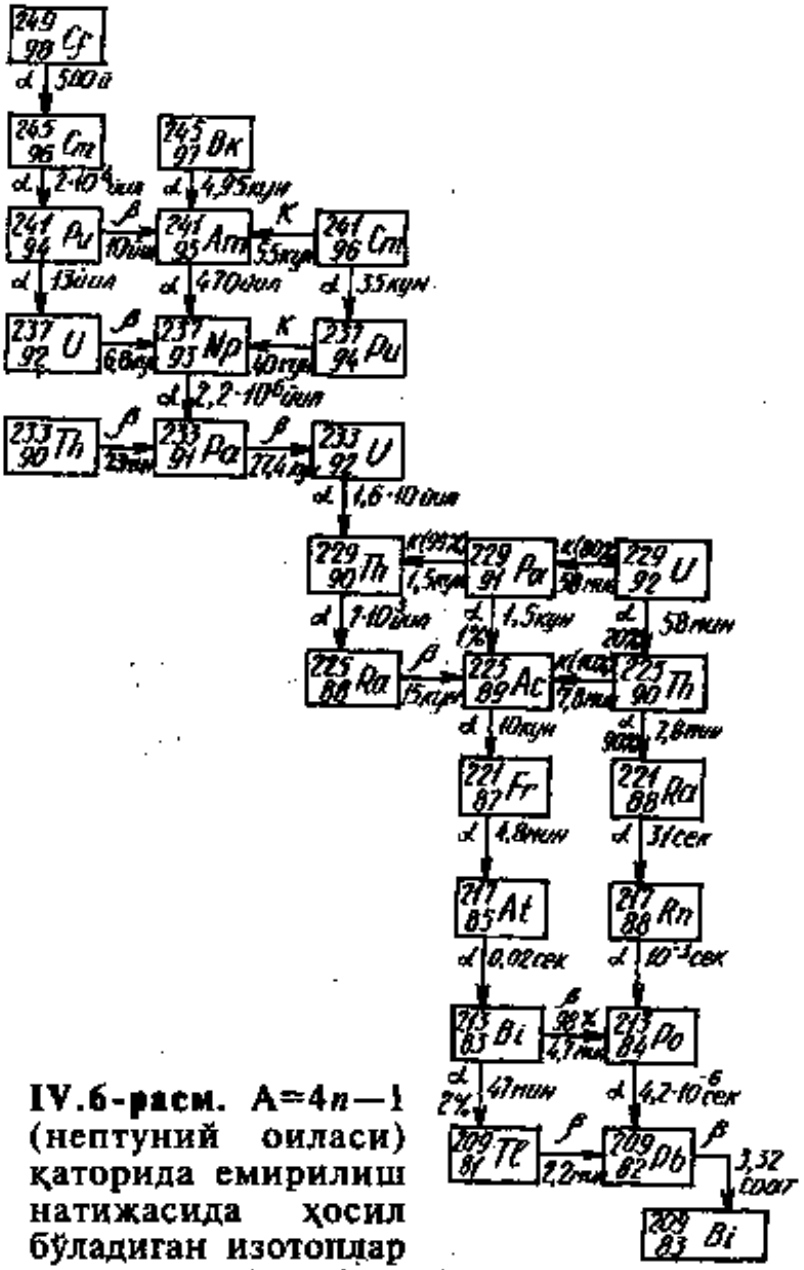
элементларнинг охирида барқарор изотоп $^{208}_{82}$Pb ҳосил бўлади.

2. Нептуний оиласини ташкил этадиган радиоактив элементлар сунъий синтез қилинган элементлар орасида эканлиги маълум бўлди. Бу қатор элементлар учун A=4*n*+1 формула мос келади. Бу оилада бошловчи изотоплар сифатида $^{249}_{98}$Cf, $^{245}_{97}$Bk, $^{241}_{96}$Cm, $^{233}_{90}$Th, $^{229}_{92}$U ларнинг емирилиши натижасида турғун изотоп $^{209}_{83}$Bi ҳосил бўлади (IV. 6-расм).

3. Уран оиласини ташкил этувчи радиоактив элементларнинг масса сони A=4*n*+2 формулага мос келади. Бу қатор $^{238}_{92}$U дан бошланади деб ҳисобланар эди, лекин кейинги олинган маълумотлардан аниқланишича, бу элементнинг ўзи $^{242}_{94}$Pu нинг α — емирилиши натижасида ҳосил бўлади. Бу қатор (IV. 7-расмга қаранг) аъзолари кейин топилган $^{246}_{98}$Cf, $^{238}_{95}$Am, $^{234}_{94}$Pu ва $^{226}_{91}$Pa лар емирилиши натижасида ҳосил бўлган изотопларни ўз ичига олади. Бу емирилиш қатори турғун изотоп $^{202}_{82}$Pb билан тугалланади.

4. Актиний оиласининг аъзолари A=4*n*+3 формуласига мос келадиган изотоплар қаторидир. Бу оилага кирадиган радиоактив изотоплар (IV. 8-расм) янги синтез қилинган элементлар $^{247}_{99}$Es, $^{243}_{96}$Cm, $^{243}_{95}$Am, $^{235}_{94}$Pu, $^{231}_{93}$Np ва

$^{239}_{92}U$ емирилишидан ҳам пайдо бўлган изотопларни ўз ичига олади. Бу қатор турғун изотоп $^{203}_{81}Tl$ билан тугалланади.



IV.6-расм. A=4n—1 (нептуний оиласи) қаторида емирилиш натижасида ҳосил бўладиган изотоплар кетма-кетлиги.

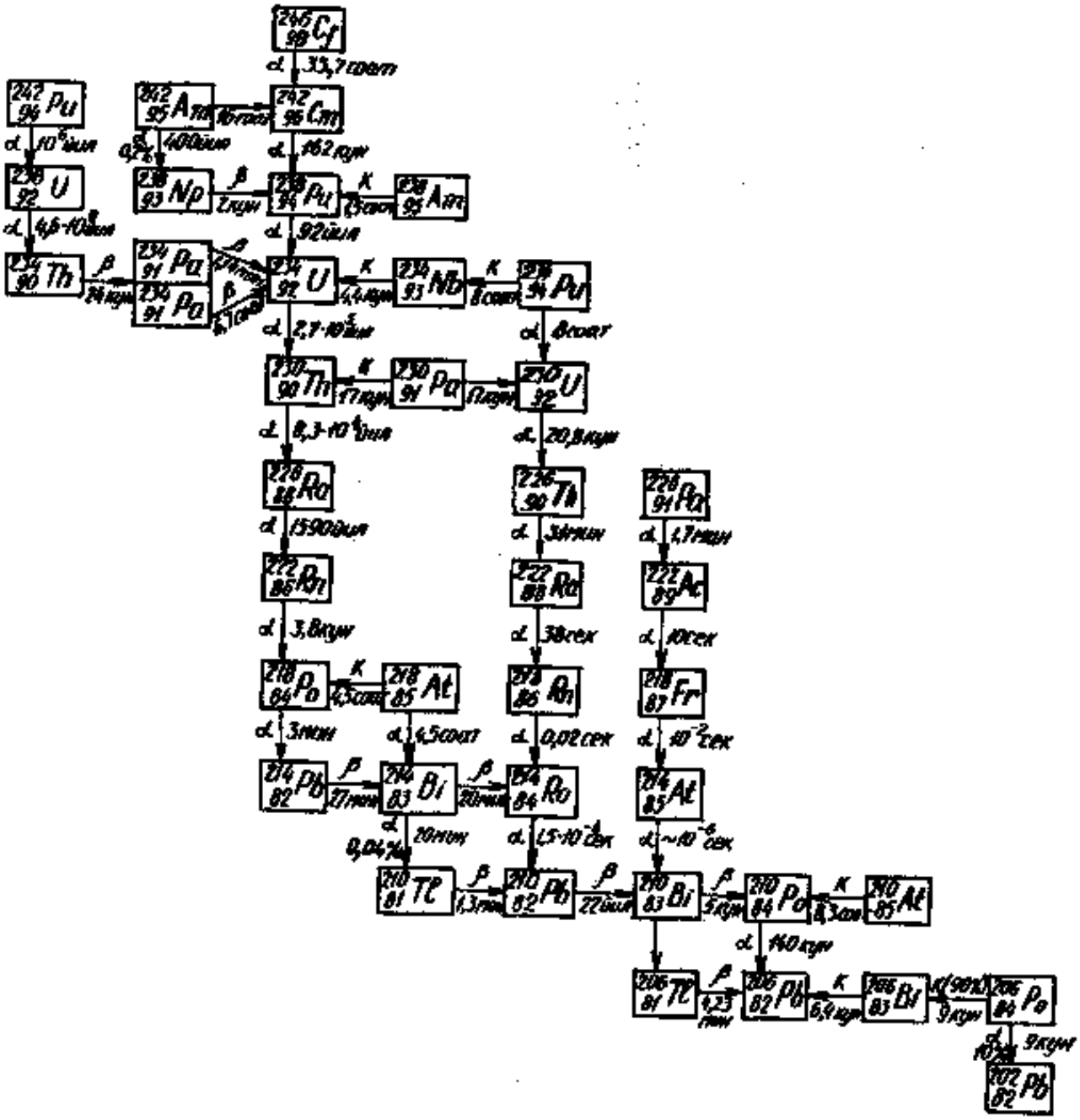
IV.4. Радиоактив емирилиш қонуни

Радиоактив емирилиш жараёни мономолекуляр реакцияларнинг кинетик қонуниятларига бўйсунади. Радиоактив моддаларнинг миқдори вақтнинг функцияси, яъни вақт ўтиши билан парчаланмай қолган дастлабки модда миқдори камая боради. Радиоактив парчаланиш тезлигини $-\frac{dN}{d\tau}$ орқали белгиласак, бу тезлик бошланғич модда миқдори N_0 ва парчаланиш доимийлиги (λ) билан қуйидагича боғланган:

$$-\frac{dN}{d\tau} = \lambda N_0 \qquad \text{(IV.2)}$$

Бу формула радиоактив емирилиш жараёнининг асосий қонунининг математик ифодасидир. Формуладаги λ ҳар секундда емирилган ядролар улуши бўлиб ҳар қандай модда учун характерли қийматга эга.

Бу қонунни қуйидагича таърифлаш мумкин, *вақт бирлигида радиоактив модданинг парчаланадиган миқдори дастлабки миқдордаги модданинг маълум улушини ташкил этади.* Агар вақт арифмегик прогрессия тарзида ортиб борса,



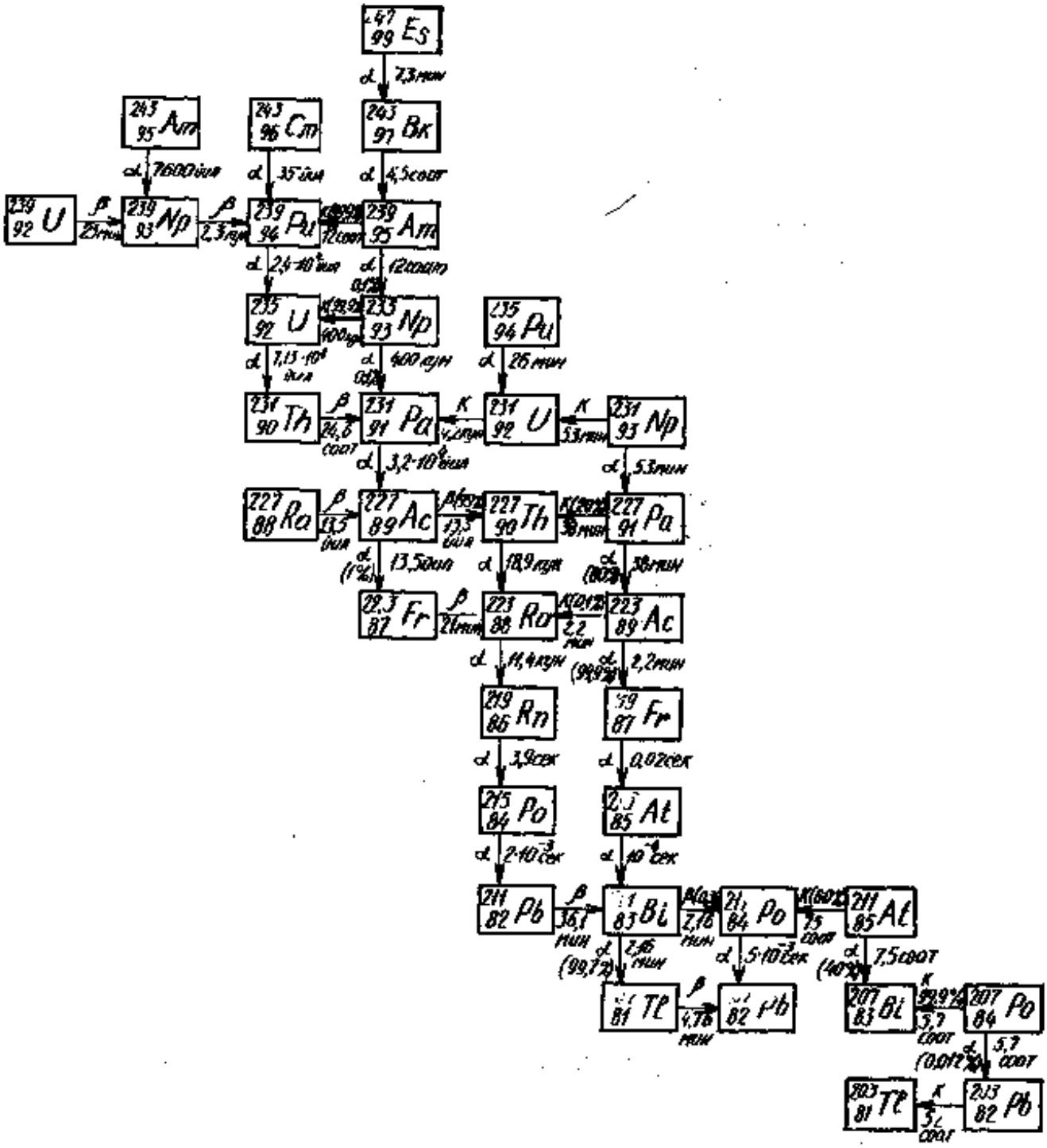
IV.7-расм. A=4*n*—2 (уран оиласи) қаторидаги изотоплар кетма-кетлиги.

модда таркибидаги радиоактив модда ядроларининг миқдори геометрик прогрессияда камаяди.

Айтайлик, агар 1 с. давомида ихтиёримиздаги ядроларнинг ярми (бу қиймат бошқача ҳам бўлиши мумкин, бу катталик ҳар бир модданинг хусусиятига боғлиқ) парчаланса, кейинги секунд давомида қолган миқдорнинг яна ярми парчаланади. Бошқача айтганда, τ_0 (дастлабки ҳолат)даги N_0 дона ядродан τ_1 гача $N\tau$ дона қолса, унда

$$N\tau = N_0 e^{-\lambda\tau} \text{ ёки } \frac{N\tau}{N_0} = e^{-\lambda\tau} \qquad (IV.3)$$

(бунда: e — натурал логарифмлар асоси) бўлади. Тенглама (IV.2) интегралланса ҳам ушбу тенглама (IV.3) ни олиш



IV.8-расм. A=4*n*—3 (актиний оиласи) қаторидаги изотоплар кетма-кетлиги.

мумкин. Кўпинча радиоактив емирилиш тезлиги ярим емирилиш даври $T_{1/2}$ катталиги билан ҳам тавсифланади:

$$\frac{N\tau}{N_0} = e^{-\lambda T_{1/2}} \quad \text{ёки} \quad \ln 2 = e^{\lambda T_{1/2}} \qquad \text{(IV.4)}$$

Агар бу ифода логарифмланса $\lambda T_{1/2}=0{,}693$ ёки $T_{1/2}=\frac{0{,}693}{\lambda}$ бўлади. Радиоактив емирилишнинг асосий тавсифи сифатида $T_{1/2}$ дан ташқари дастлабки радиоактив-

ликнинг 1000 марта камайиши учун сарф бўладиган вақт 10 та $T_{1/2}$ нинг қийматига тенг.

Радиоактив емирилиш қонунидан амалда катта аҳамиятга эга бўлган радиоактив емирилиш қаторида айрим изотопларнинг миқдорий нисбатларига тегишли муҳим натижа келиб чиқади. Бу ҳолатни биз уран оиласи ($A=4n+2$) даги бир қисм кетма-кетлик мисолида кўриб чиқамиз (IV.6-расмга қаранг). Бу қатордаги $^{226}_{88}Ra$ нинг маълум миқдоридан $^{222}_{86}Rn$ ҳосил бўлади, у эса $^{218}_{84}Po$ га парчаланади. Радий ва радоннинг парчаланиш тезлиги турлича, радий учун $T_{1/2}$=1590 йил радион учун $T_{1/2}$=3,8 кун ва уларнинг ҳар бирининг миқдорига боғлиқ бўлади. Тажрибанинг бошланғич вақтида ҳали радион миқдори кам бўлганда парчаланиб полонийга айланадиган миқдори ўзининг радийдан ҳосил бўладиган миқдоридан оз бўлади. Вақт ўтиши билан ҳосил бўлаётган радон миқдори ортган сари парчаланиш тезлиги ҳам орта бошлайди ва маълум вақтдан сўнг ҳосил бўлаётган ва парчаланаётган радон миқдорлари тенглашиб мувозанат қарор топади (тахминан 2 ойлардан сўнг). Шу шароитда ҳосил бўлаётган радон атомлар сони парчаланаётган радий атомлар сонига тенг бўлади. Бундай мувозанат ҳолатда радий ва радон атомлар сони бир-бирига тенг, яъни тенглама (IV.2) дан $\lambda_1 N_1=\lambda_2 N_2=\lambda_3 N_3=\ldots$ бўлади, тенглама (IV.4)ни ҳисобга олсак $\frac{N_1}{T_1}=\frac{N_2}{T_2}=\frac{N_3}{T_3}$ келиб чиқади. Т лар турли хил бўлиши натижасида радиоактив мувозанатда қатнашаётган моддаларнинг миқдори ҳам турлича бўлади. Агар табиий $^{238}_{92}U$ дан 1 тонна олинса, ундан ҳосил бўладиган қатор аъзоларининг миқдорлари IV.2-жадвалда келтирилган қийматлардан иборат бўлади.

IV.2-жадвал

$A=4n+2$ оиладаги радиоактив моддалар миқдорининг мувозанат ҳолатда Т қиймати билан боғланиши

Изотоплар	$^{238}_{92}U$	$^{234}_{90}Th$	$^{234}_{92}U$	$^{226}_{88}Ra$	$^{218}_{86}Rn$
$T_{1/2}$	$4,5\cdot10^9$ йил	24 кун	$2,7\cdot10^5$ йил	1590 йил	0,02 сек
Модда миқдори, г	$9,93\cdot10^5$	$1,4\cdot10^5$	59,6	0,35	$1\cdot10^{-18}$

Табиий радиоактивлар оиласи таркибидаги бирорта аъзонинг ярим емирилиш даври ва қолган моддаларнинг миқдорлари маълум бўлса, қолган аъзоларнинг ярим емирилиш давр қийматларини ҳисоблаб топиш мумкин. Худди шу усулда радийнинг ярим емирилиш давр қийматидан фойдаланиб жуда ҳам секин парчаланадиган ва тажрибада аниқлаб бўлмайдиган ураннинг ярим емирилиш даври ҳисоблаб топилган.

IV.5. Сунъий радиоактивлик

Юқорида кўриб ўтилган (IV.3) радиоактив емирилиш реакцияларидан ташқари яна бир турдаги жараённи — сунъий радиоактивлик билан боғлиқ реакцияларни кўриб ўтамиз.

Биринчи марта сунъий радиоактивлик ҳодисаси 1919 йилда Э. Резерфорд томонидан қуйидаги жараёнда кузатилди:

$$^{4}_{2}\mathrm{He}+^{14}_{7}\mathrm{N}\rightarrow^{17}_{8}\mathrm{O}+^{1}_{1}\mathrm{P}$$

Бу тенгламани қисқача $^{14}_{7}\mathrm{N}(\alpha,\ \mathrm{p})^{17}_{8}\mathrm{O}$ кўринишида ёзиш мумкин. Бундай реакциялар орасида нейтроннинг ҳосил бўлишига олиб келган бошқа реакция аҳамиятлидир: $^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha,\ n)^{12}_{6}\mathrm{C}$ (бу реакция амалда нейтронлар манбаи сифатида хизмат қилади).

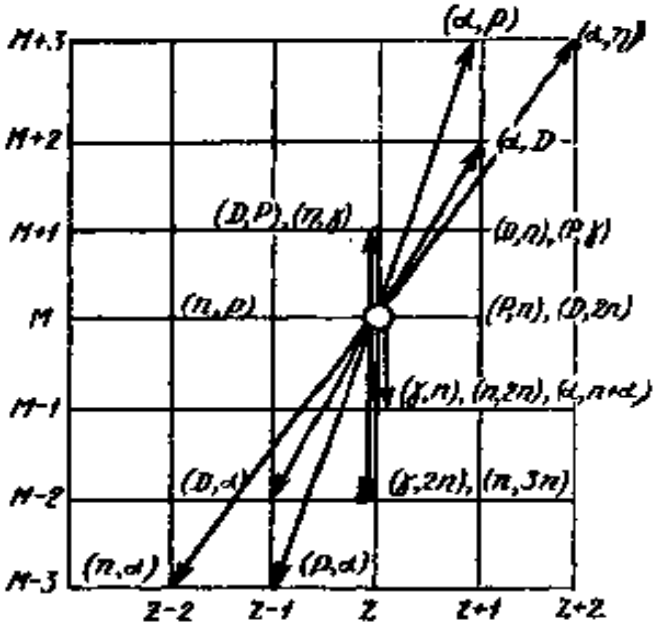
Ядролар дейтронлар билан бомбардимон қилинганда табиатда кузатилмайдиган изотоплар олинади:

а) Э(D, P)Э′ реакция амалга ошганда битта нейтрони ортиқча бўлган ядро изотопи.

б) агар Э(D, n)Э′ жараёни юзага келса, ҳосил бўлган янги изотопда ортиқча протонли ядро пайдо бўлади. Ташқи таъсир натижасида ядроларда содир бўладиган ўзгаришлар IV. 9-расмда акс эттирилган.

1934 йилда биринчи марта И. Кюри ва Ф. Ж. Кюри $^{27}_{13}\mathrm{Al}(\alpha,\ n)^{30}_{15}\mathrm{P}$ реакциясини ўрганишганда ядродан массаси деярлик йўқ бўлган мусбат зарядли заррача — позитрон отилиб чиқишини кузатдилар.

Бу жараёнда ортиқча протонни ядролар ўзидан чиқариб юборади ва турғун изобарга айланади. Ядролар ўзидаги ортиқча мусбат заряддан «қутилиш» йўлини бошқача



IV.9-расм. Ядро реакцияларида ядро массаси ва з арядининг ўзгариши.

ҳам — К=қобиқчадаги электрондан бирини ядрога тортиб олиш орқали ҳам амалга ошира олишини юқорида кўриб ўтган эдик.

Даврий системадаги тартиб рақами 43, 61, 85 ва 87 бўлган элементларнинг табиатда учрамаслигининг сабаби ядролари беқарор эканлигидадир. Бундай ядроларни синтез қилиб олиш анорганик кимё учун катта аҳамиятга эга эди. 1937 йилда молибден ядросига дейтрон оқими ёғдирилиб технеций элементи синтез қилинган: К. Перье ва Э. Сегре:

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo}(D,\ n)^{99}_{43}\mathrm{Tc}.$$

1940 йилда висмут α — заррача билан бомбардимон қилиниб астат элементи синтез қилинган (Д. Корсон, К. Мак-Кензи, Э. Сегре):

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi}(\alpha,\ 2n)^{211}_{85}\mathrm{At}.$$

Прометийни Ж. Маринский, Л. Гленденин ва Ч. Кориэллар ядро реакторида радиоактив изотоплар аралашмасидан ажратиб олган. Энг оғир элемент — францийнинг турғун изотопи $^{223}_{87}\mathrm{Fr}$ 1939 йилда М. Перрей томонидан 4n+3 оиласидаги $^{239}_{92}\mathrm{U}$ нинг табиий радиоактив парчаланиш маҳсулотлари таркибидан ажратиб олинган:

$$^{239}_{92}\mathrm{U} - 3\alpha - 3\beta \rightarrow {}^{227}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\text{a}} {}^{223}_{87}\mathrm{Fr}$$

1940 йиллардан кейинги даврларда ядро физикаси соҳасида олиб борилган тадқиқотлар натижасида даврий системада урандан кейин жойлашган элементларнинг изотоплари сунъий усулда синтез қилинди. Тартиб номери 93—96 бўлган янги элементлар уранни ёки плутонийни

α-заррачалар билан бомбардимон қилиб олинган. Кейинги элементлар қуйидаги жараёнлар асосида синтез қилинган:

$$^{238}_{92}U+^{16}_{6}C\rightarrow^{246}_{98}Cf+4^{1}_{0}n$$

1964 йилда Г. Н. Флеров шогирдлари билан $^{242}_{104}Pu$ ни $^{22}_{10}Ne$ ионлари билан бомбардимон қилиб олишган (бу элементга АҚШда «резерфордий» номи берилган). 1970 йилда эса $^{243}_{95}Am$ га $^{22}_{10}Ne$ ионларини таъсир қилиб олишган. Рус олимларининг таклифи билан бу элементга «нильсборий» номи берилган, лекин АҚШда унга «ганий» номи берилган.

IV.6. Ядро энергиясидан фойдаланиш

Ядроларнинг синтез жараёни ҳам энергия чиқариш билан содир бўлади. Масса сони катта бўлган ядролар парчаланганда уларнинг 0,1% массаси ҳисобига энергия ажралиб чиқади. Масса сони нисбатан кичик ядролар ўзаро бирлашиб янги ядро ҳосил қилганда янада кўпроқ (массага эквивалент миқдорда) энергия ажралиб чиқади. Қуёш энергиясининг асосий манбаи бўлган

$$4^{1}_{1}H\rightarrow^{4}_{2}He$$

жараёнда эса 0,7% масса ҳисобига энергия ажралиб чиқади. Водород изотоплари — дейтерий билан тритийнинг реакцияга киришишида

$$^{2}_{1}H+^{3}_{1}H\rightarrow^{4}_{2}He+^{1}_{0}n$$

эса 0,4% массага эквивалент миқдорда энергия ажралиб чиқади.

Олиб борилган тажрибалар натижасидан маълум бўлишича, агар юқорида айтилган дастлабки моддаларни оддий атом бомба деб аталган қурилмага жойланса, улар ўзаро реакцияга киришиб, ҳароратни бир неча миллион радиусга қадар кўтариб юборади. Лекин $^{3}_{1}T$ дан бу жараёнда фойдаланиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки у радиоактив модда (ярим емирилиш даври 12 йил), бундан ташқари уни синтез қилиб олиш ниҳоятда қимматга тушади.

Ҳарбий мақсадлар учун ишлатиш мумкин бўлган ядро қуроли ядро парчаланиши асосида вужудга келади, лекин ҳозирча бу жараёндан асосан ядро энергетик электростанциялар қуришда фойдаланилмоқда.

IV.7. Кимёвий элементларнинг келиб чиқиши

Ер шарида 100 га яқин кимёвий элемент учрайди. Коинот (космос) жисмларини текширишлардан маълумки, қуёш, ой ва турли туман жисмларда ҳозирги замон кимёсига маълум бўлган элементлардан бошқа элементлар учрамайди. Бу ҳолат **«Ер ва Коинот жисмлари элементларининг умумийлик ҳодисаси»** деб аталади.

Ҳозирги замон тасаввурларига қараганда, кимёвий элементлар юлдузларда содир бўладиган ядро реакциялар натижасида содир бўладиган эволюция бир-бирига қарама-қарши икки факторни ўз ичига олади; 1) гравитацион сиқилиш, 2) жуда катта миқдорда энергия чиқариш билан содир бўладиган ядро реакциялар.

Юлдуз моддаси ҳосил бўлишининг дастлабки (ибтидоий) босқичида чанг ва газдан иборат материя гравитацион босим таъсирида исий бошлайди. Температура 10^8 К дан юқори даражага кўтарилади; бу ҳолат юлдуз моддаси мавжудлигининг бошланиш даври деб қабул қилинади. Шу даврда юлдузда термоядро реакциялар содир бўла бошлайди. Юлдуз моддаси асосан водород плазмадан таркиб топганлиги сабабли юлдуз пайдо бўлишининг биринчи даврида «водород-гелий» занжирида термоядро реакциялари боради. IV.1-расмдан кўринишича ядро нуклонлари орасидаги тортишув кучлари масса сони 50 га еттанда максимал бўлади. Ундан енгил ёки оғирроқ ядроларда нуклонлар заифроқ боғланган. Шу сабабли оғир ядролар (A>50) емирилганда ҳам, енгил ядролар (A>50) бир-бири билан бирикканда ҳам энергия ажралиб чиқади. «Водород-гелий» занжирида қуйидаги жараёнлар боради:

$${}_1^1H+{}_1^1H \rightarrow {}_1^2D+{}_{+1}^{0}\beta \text{ (позитрон)} - \nu_e \text{ (нейтрино)} + 0{,}42 \text{ МэВ}$$

$${}_1^2D+{}_1^1H \rightarrow {}_2^3He+\gamma+5{,}5 \text{ МэВ};$$

$${}_2^3He+{}_2^3He \rightarrow {}_2^4He+2{}_1^1H+12{,}8 \text{ МэВ}.$$

Бу каби ядро реакциялар натижасида 4 та протондан битта гелий ядроси ҳосил бўлади:

$$4{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He+2{}_1^0\beta+2\nu+2\nu+26{,}6 \text{ МэВ}$$

Нейтринонинг ҳар бири 0,5 МэВ энергияни ўзи билан олиб кетади. Бир йил давомида Қуёш шу жараён ҳисобига ўз массасининг $1 \cdot 10^{-11}$ қисмини «куйдиради». Тўрт босқич давомида

$2^2_1D \rightarrow {}^3_2He + n + 3{,}25$ МэВ; $2^2_1D \rightarrow {}^3_1T + {}^1_1H + 4{,}0$ МэВ,

$2^3_1T \rightarrow {}^4_2He + n + 17{,}6$ МэВ; ${}^2_1D + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + {}^1_1H + 18{,}3$ МэВ,

босқичлардан жаъми бўлиб $7^2_1D \rightarrow 2^4_2He + 3^1_1H + 3n + 47{,}15$ МэВ

жараён амалга ошади. Бу жараёнда радиоактив чиқинди йўқлиги катта аҳамиятга эга. Бу энергетик жараён натижасида Қуёш плазмасида ҳарорат 10^8 К га етади, заррачаларнинг Коинотга тарқалиб кетишига магнит майдон қаршилик кўрсатади.

Қуёшдаги бу жараёнлар давомини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$^4_2He + {}^4_2He \rightarrow {}^8_4Be \text{ ва } {}^8_4Be + {}^4_2He \rightarrow {}^{12}_6C$$

Бундан кейинги «углерод-азот» занжиридаги ядро реакциялар содир бўлиши учун имконият пайдо бўлади. Бунинг оқибатида юлдузлар марказида водород миқдори камайиб, гелий миқдори ортади:

$$^{12}_6C + {}^1_1H \rightarrow {}^{13}_7N, \quad {}^{13}_7N \rightarrow {}^{13}_6C + {}^0_1\beta$$

$$^{13}_6C + {}^1_1H \rightarrow {}^{14}_7N, \quad {}^{14}_7N + {}^1_1H \rightarrow {}^{15}_8O$$

$$^{15}_8O \rightarrow {}^{15}_7N + \beta^+, \quad {}^{15}_7N + {}^1_1H \rightarrow {}^{12}_6C + {}^4_2He$$

Юлдузнинг анча совуқ сиртқи қисмида протонлардан гелий атомлари синтез қилина бошлайди. Бу ҳолатни протон-протон занжири деб аталади. Углерод концентрацияси етарли даражага етганида гелий углерод билан реакцияга киришади:

$$^{12}_6C + {}^4_2He \rightarrow {}^{16}_8O$$

натижада Не нинг миқдори камаяди.

Бу жараёнлар мобайнида юлдузлар моддаси зичлашиб, унинг температураси кўтарилади. Оқибатда углерод-углерод занжир учун керакли шароит ($T = 6 \cdot 10^8$ К) яратилади ва тенгламалари қуйида ёзилган ядро реакциялари содир бўлади:

$$^{12}_{6}C+^{12}_{6}C\rightarrow^{24}_{12}Mg;\ ^{12}_{6}C+^{12}_{6}C\rightarrow^{23}_{11}Na+^{1}_{1}p$$

$$^{12}_{6}C+^{12}_{6}C\rightarrow^{23}_{12}Mg+^{1}_{0}n;\ ^{12}_{6}C+^{12}_{6}C\rightarrow^{20}_{10}Ne+^{4}_{2}He$$

Ана шу реакциялар билан бир қаторда яна бошқа реакциялар ҳам боради. Юлдузнинг марказига яқин бўлган иссиқ соҳаларда $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{20}_{10}Ne$ каби элементлар водород билан реакцияга киришади; маслан, $^{12}_{6}C+^{1}_{1}H\rightarrow^{13}_{7}N$; $^{16}_{8}O+^{1}_{1}H\rightarrow^{17}_{9}F$.

Бу ҳолатни углерод-азот занжири деб аташ мумкин. Марказида углерод-азот занжири содир бўлаётган ва сиртида водороддан гелий синтез бўлаётган «ёш юлдуз» учун мисол тариқасида қуёшни ва баъзи бошқа юлдузларни кўрсатиш мумкин.

Юлдуз ривожланишининг бундан кейинги босқичи α-жараён деб аталади; юлдуз қизиб, унинг температураси 10^9 К га етганда енгил элементлар емирилиб α-заррачалар ҳосил бўлади.

α-заррачалар $^{20}_{10}Ne$ билан реакцияга киришиб, $^{24}_{12}Mg$, $^{28}_{14}Si$, $^{32}_{16}S$, $^{36}_{18}Ar$, $^{40}_{20}Ca$ ва $^{44}_{22}Ti$ изотопларни ҳосил қилади:

$$^{4}_{2}He+^{20}_{10}Ne\rightarrow^{24}_{12}Mg;$$

$$6^{4}_{2}He+^{20}_{10}Ne\rightarrow^{44}_{22}Ti$$

«Оқ миттилар» деб аталадиган баъзи юлдузлар айнан α-жараённи бошидан кечираётган юлдузлар жумласига киради.

Юлдузлар эволюциясининг «мувозанат жараён» деб аталадиган босқичида энг иссиқ термоядро жараён $3\cdot10^9$ К температурада содир бўлади. Бу босқичда ядролар билан элементлар заррачалар орасида статистик мувозанат қарор топади. Ана шу босқичда Cr, Mn, Fe, Co, Ni ва Cu элементлари ҳосил бўлади. Юлдуз эволюциясининг бу босқичи жуда қисқа вақт давом этади; юлдузда портлаш содир бўлиб, ундаги модданинг бир қисми фазога сочилиб кетади. Сочилган модда таркибида водороддан тортиб то титанга қадар барча элементлар бўлади. Лекин Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu элементлар юлдузнинг марказида қолади. Жуда оғир юлдузларда портлаш содир бўлганидан кейин «нейтрон қамралиш» босқичи бошланади. Умуман масса сонлари $4n+1$ (бу ерда n-элементнинг масса

сонини тўртта бўлганда келиб чиқадиган бутун сон) типидаги элементлар нейтронлар манбаи бўлиши мумкин; дарҳақиқат

$$^{13}_{6}C+^{4}_{2}He\rightarrow^{16}_{8}O+^{1}_{0}n$$

Шунга кўра, «нейтрон қамралиш» жараёни юлдузнинг ҳамма қисмида бориши мумкин. Бунда ҳар хил энергияли нейтронлар иштирок этади. Бу реакциялар натижасида атом массаси 60 дан ортиқ бўлган оғир элементлар (шу жумладан, ҳозир ерда мавжуд бўлган β-актив табиий радиоактив изотоплар) ҳосил бўлади.

Хулосалар

1. Радиоактивлик ҳодисасининг кашф этилиши атом ядроси мураккаб тузилганлигини кўрсатди, чунки радиоактив элементларнинг ядролари альфа ва бета (ҳамда гамма) нурлар чиқариш билан ўз-ўзича парчаланади.

2. Элемент атомлари ядроларининг мураккаб эканлиги катта кинетик энергияга эга бўлган альфа заррачалар билан ядроларни бомбардимон қилиш орқали исботланди.

3. Д. Д. Иваненко назариясига мувофиқ ҳар қандай элементнинг ядроси протон ва нейтронлардан (нуклонлардан) тузилган. Ядрода протонлар нейтронлар билан ядро кучлари орқали боғланиб туради. Ядро кучлари ниҳоятда яқин масофада мавжуд. Нуклонлараро масофа ортуви билан ядро кучлар заифлашиб кетади.

4. Атомнинг ядроси ҳажм жиҳатидан атомнинг ўзига қараганда қарийб ўн-юз минг марта кичик бўлишига қарамай, атомнинг барча массаси унинг ядросига жойлашган.

5. Ядро массасини углерод бирликда ифодалайдиган бутун сон *атомнинг масса сони* деб юритилади. Атомнинг масса сони унинг ядросида бўлган протон ва нейтронлар йиғиндисига тенг.

6. Ядро протон ва нейтронлардан таркиб топган, улар биргаликда жуда кичик ҳажмни эгаллайди, уларнинг бир-бирига таъсири (ўзаро тортишуви ва бир-биридан қочиши) фақат ёнма-ён жойлашган нуклонлар туфайли юзага келади.

7. Айни элементнинг изотоплари бир хил миқдорда протонга, лекин ҳар хил миқдордаги нейтронга эга бўлади.

8. Ядролар α-заррача, электрон, позитрон сочиш, К — қобиқчадан электроннинг ядрога «қулаши» натижасида ўз-

ўзидан емирилиши мумкин. Ҳар қандай радиоактив модданинг ярим емирилиш даври модданинг дастлабки миқдорига боғлиқ эмас.

9. Иккита протон ва иккита нейтрондан гелий ядроси ҳосил бўлганида умумий масса 0,03 углерод бирлик қадар камаяди яъни; 4 г гелий ядроси ҳосил бўлганда масса 0,03 г камаяди. Бу миқдорда масса $2,7 \cdot 10^9$ кЖ энергияга эквивалентдир. Демак, атом ядроларининг ҳосил бўлиш энергияси ниҳоятда катта.

10. Ядрода содир бўладиган ўзгаришларни сунъий усулда ядроларнинг катта энергияли (бомбардимон қилинаётган ядро мусбат зарядининг итаришиш кучини енгиш учун етарли энергияга эга бўлган) заррачалар билан бомбардимон қилиш натижасида амалга ошириш мумкин. Нейтрал заррача — нейтроннинг бундай имконияти анча яхши.

11. Ядро энергияси ажралиб чиқишида оғир элементлар (масалан уран, плутоний) ядроларининг бўлиниш реакциялари ва енгил элементлар ядроларининг ўзаро бирикиши (масалан, водород ядроларидан гелий ядроларининг ҳосил бўлиш реакциялари) аҳамиятга эга.

12. Ядро бўлинишида содир бўладиган занжирсимон реакциянинг моҳияти ядро бўлинганида ажралиб чиқадиган нейтронлар бошқа ядроларини бўлиб юборади. Лекин бундай узлуксиз реакция элементининг критик массасидан катта парчасидагина содир бўла олади. Бу ҳол атом энергиясидан тинч ва ҳарбий мақсадлар учун фойдаланишда эътиборга олинади.

13. Ядро моддаси энергетик хоссаси нуқтаи назаридан бир-бири билан жипслашган томчи хусусиятига эга деб қаралса, бошқача нуқтаи назардан, ядронинг муҳим хоссаларини (жуфт-жуфт ядроларнинг мустаҳкамлиги, «сеҳрли рақамлар» мавжудлиги) ядродаги нуклонлар электрон қобиқларга ўхшаш маълум структурага эга эканлиги ҳам кўзга ташланади. Бундай энергетик қобиқлар диаграммаларини ядрода содир бўладиган жараёнларнинг ν-нурланиш спектрига асосланиб тузиш мумкин. Ядролар ҳам атомлардаги электронлар каби асосий ва қўзғалган ҳолатда бўлиши мумкин.

14. Ҳозиргача ядролар хоссаларини текшириш, уларни изоҳлаш давом этмоқда, лекин кузатилган ҳодисаларни тушунтирувчи ягона ва умумий назария ҳали яратилгани йўқ.

15. Кимёвий элементлар ядро реакциялар оқибатида юлдузларда ҳосил бўлган.

Саволлар

1. Радиоактивлик ҳодисасини тушунтиринг. Радиоактив элементнинг ярим емирилиш даври нима? Нечта радиоактив қаторни биласиз?

2. Радиоактив силжиш қонуни нимадан иборат?

3. Сунъий радиоактивлик ҳодисасининг кашф этилишининг сабаби ва моҳияти нимадан иборат?

4. *К*-қамралиш ва позитрон чиқариб емирилишда қандай ўзгаришлар бўлади?

5. Узлуксиз ядро реакциянинг моҳиятини тушунтиринг.

6. Термоядро жараённинг бошқа жараёнлардан фарқи нимада?

7. Айни элементнинг бир изотопи унинг иккинчи изотопидан нима билан фарқ қилади?

8. Радиоактивлик ҳодисаси ва уни ўрганишда қўлланиладиган уч усулни айтиб беринг.

9. Радиоактивлик энергияси қандай бирликларда ўлчанади?

10. Радиоактив емирилиш қонунининг ифодасини тушунтиринг.

Масалалар

1. Агар радиоактив модда бир секундда 37 миллиард марта емирилишга учраса, унинг радиоактивлиги — бир «кюри» деб аталса, бир грамм сувсиз радий (II)-бромиднинг радиоактивлиги неча «кюри»га тенг?

2. Агар радиоактив моддада бир секундда 1 миллион емирилиш бўлса, унинг радиоактивлиги 1 «резерфорд»га тенг деб қабул қилинган. 1 грамм радий (II)-сульфатнинг радиоактивлигини «резерфордлар» билан ифодаланг.

3. а) радий; б) радон; в) полоний; г) актиний; д) торий элементларининг альфа емирилиши натижасида қандай изотоплар ҳосил бўлади?

4. а) калий (40): б) актиний (227): в) радий В (214): г) радий Е (210): д) торий С (212) элементлари бета-емирилишга учраганда қандай изотоплар ҳосил бўлади (қавслар ичида масса сонлар берилган)?

5. Бешта альфа ва иккита бета-емирилиш натижасида уран (235) қандай элемент изотопига айланади? Унинг масса сони ва тартиб рақамини кўрсатинг.

6. Сунъий радиоактив элементлар: а) радиобром (78); б) радионикель (57); в) радиомарганец (51) позитронлар чиқариш билан емирилганда қандай изотоплар ҳосил бўлади?

7. Радиоактив элементнинг емирилиш константаси $K=1{,}4\cdot10^{-11}$ бўлса (бунда вақт секундлар билан ифодаланган) унинг ярим емирилиш даврини топинг.

8. Бирор радиоактив элементнинг ўртача яшаш вақти 25,7 кун бўлса, унинг емирилиш константасини топинг.

V БОБ

КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ

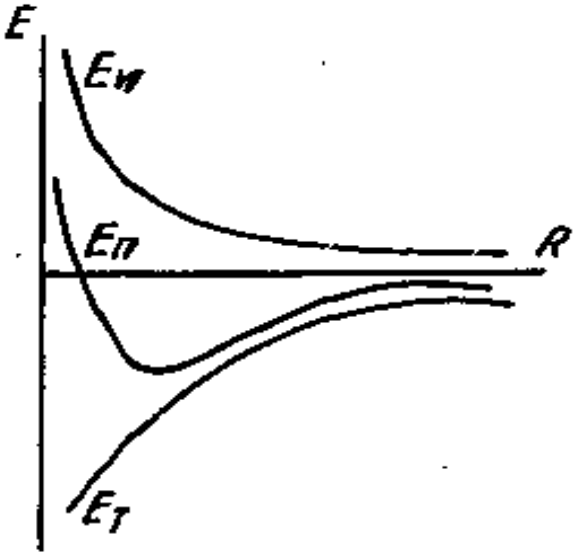
V.1. Кимёвий боғланишнинг умумий тавсифи

Кимёвий боғланиш деганда, биз атомлараро таъсир этувчи ва уларни биргаликда ушлаб турувчи кучларни тушунамиз. Кимёвий боғланишнинг сабаби шундаки, атом ёки ионлар ўзаро бирикканда умумий энергия тутуми уларнинг айрим-айрим ҳолда бўлган вазиятдагига нисбатан кичик қийматга эга бўлади ва система барқарорроқ ҳолатни эгаллайди. Агар бирор система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг энергия тутуми камайса, бу ҳодиса «*система энергетик манфаатга эга бўлди*» деган ибора билан тавсифланади. Демак, атомлардан молекулалар ҳосил бўлишининг сабаби системада энергетик манфаатнинг содир бўлишидир. Кимёвий боғланиш унинг энергияси, узунлиги ҳамда валентликлараро бурчак катталиги билан тавсифланади.

Атомлар ўзаро таъсирлашиши натижасида уч хил заррачалар (молекулалар, ионлар ва эркин радикаллар) ҳосил бўлиши мумкин. Молекула модданинг мустақил мавжуд бўла оладиган энг кичик заррачаси эканлигини юқорида айтиб ўтдик. Молекулалар бир-биридан атомларнинг сони, молекула таркибидаги атомларнинг марказлараро масофалари, боғланиш энергияси билан фарқ қилади. Чунончи, бир атомли ва кўп атомли молекулалар бўлади. Нодир газларнинг молекулалари одатдаги шароитда бир атомли бўлса, полимер моддаларнинг молекулаларини жуда кўп атомлар ташкил қилади.

Молекулани ташкил қилган атомлар валентликлари орасидаги бурчак турлича бўлади. Масалан, сув молекуласида кислород валентлиги орасидаги бурчак 104,5° га, H_2Sда олтингугурт валент йўналиши орасидаги бурчак 92°20′ га тенг, метанда эса углерод атомлари орасидаги бурчак 109°28′ ни ташкил қилади.

Кимёвий боғланишни узиш учун зарур бўлган энергия миқдори **боғланиш энергияси** деб аталади. Ҳар бир боғ учун тўғри келадиган боғланиш энергияси қиймати 200—1000 кЖ·моль$^{-1}$ оралиғида бўлади. Масалан, CH_3F да C—F боғланиш энергияси 487 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг. Атом ёки молекулаларнинг электрон бериши ёки қабул қилиб олиши натижасида ҳосил бўладиган заррачалар **ионлар** деб аталади. Ионлар мусбат ёки манфий зарядли бўлади. Модда таркибида мусбат ионлар манфий ионлар билан боғланган.



V.1-расм. Икки атомдан иборат ионли молекуладаги тортишиш ($E_т$), итаришиш ($E_и$) ва молекуланинг потенциал энергиялари ($E_п$) нинг атомлараро масофага қараб ўзгариши.

Тўйинмаган валентликка эга заррачалар **эркин радикаллар** деб аталади. Масалан, $CN^•$, $NO^•$, $CH_3^•$ ва $NH_2^•$ лар эркин радикаллардир. Одатдаги шароитда эркин радикаллар узоқ вақт мавжуд бўла олмайди. Лекин кимёвий жараёнларнинг бориши учун эркин радикаллар жуда муҳим роль ўйнайди. Ҳозирги вақтда бир неча барқарор радикаллар топилган.

Яна шуни ҳам айтиш керакки, кимёвий боғланиш жараёнида ўзаро бирикувчи заррачалар орасида албатта иккита куч таъсир этади, улардан бири заррачаларнинг ўзаро тортилиш кучи ($E_т$) бўлса, иккинчиси — уларнинг бир-биридан итарилиш ($E_и$) кучидир (V.1-расм).

Ионланиш жараёнини қуйидаги тенглама шаклида ифодалаш мумкин:

$$Э^0 + I = Э^+ + \bar{e}$$

Бу тенгламадаги I — атомнинг электрон бериш қобилиятини миқдорий жиҳатдан характерлайди; **уни ионланиш энергияси ёки ионланиш потенциали** деб юритилади; $I = E_∞ - E_{асосий}$, яъни, **газсимон фазада бўлган нормал ҳолатдаги атомдан бир электронни батамом чиқариб юбориш учун зарур бўлган минимал энергия миқдори ионланиш энергияси** — I дир. Атом ва молекула ионланиши учун албатта энергия сарф қилиш керак. Ионланиш энергияси эВ ёки кЖ·моль$^{-1}$ билан ифодаланади. Кўп электронга эга бўлган

атомнинг бир неча ионланиш потенциали I_1, I_2, I_3 ва ҳоказо мавжуд. Ҳар доим $I_1<I_2<I_3<...<I_n$ бўлади.

Ионланиш потенциалини спектроскопик текшириш натижасида ва бошқа методлар билан аниқлаш мумкин. Агар қисқа тўлқинли спектрал соҳага мувофиқ келадиган электрмагнит тебранишлар сони ν_i маълум бўлса, ионланиш энергиясини Планк қонуни асосида

$$I_i=h\nu_i$$

тенглама ёрдамида ҳисоблаб чиқариш мумкин. Н. Бор назариясига мувофиқ, водородсимон заррачаларнинг (жумладан, водороднинг) ионланиш энергияси $I_i=13{,}6\frac{Z^2}{n^2}$ формула билан ҳисобланади. (Бу формулада Z ядро заряди тартиб рақами; n — Бор орбитасининг бош квант сони).

Атомдан биринчи электронни чиқариб юбориш учун минимал миқдор энергия талаб қилинади; масалан, Li учун I_1=5,392 эВ, I_2=75,641 эВ, I_3=122,42 эВ.

Кўп электронли атомларнинг ионланиш потенциалларини ҳисоблаш учун:

$$I=13{,}6\frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

формуладан фойдаланиш мумкин. Бу ерда: n^* — эффектив квант сон, Z^* — ядронинг эффектив заряди. Дж. Слейтер таклифига мувофиқ n^* билан n орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

агар n	1	2	3	4	5	6
бўлса n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

n^* билан n орасидаги айирма $(n—n^*)$ квант дефекти деб аталади.

Ядронинг эффектив зарядини ҳисоблаш учун ушбу китобнинг V.21 қисмида келтирилган Слейтер қоидаларидан фойдаланиш мумкин.

V.2. Электрманфийлик

Элементнинг ионланиш потенциали (I) қанчалик кичик бўлса, бу элемент шунчалик кучли металлик хоссаларига эга бўлади. Шунинг учун Д. И. Менделеев даврий системасида ҳар қайси даврнинг бошидан охирига ўтган сайин элементларнинг ионланиш энергияси ортиб боради. Масалан, Li нинг ионланиш потенциали 5,392 эВ, Be

ники 9,32 эВ, F нинг ионланиш потенциали 17,42 эВ га тенг.

Даврий системанинг ҳар қайси гуруҳида юқоридан пастга тушган сари ионланиш энергиясининг қиймати камайиб боради. Масалан, натрийнинг ионланиш потенциали 5,14 эВ, калийники 4,34 эВ.

Элементнинг электронга мойиллиги. Маълумки, даврий системада ҳар қайси давр ичида чапдан ўнгга ўтган сайин атомнинг ўзига электрон бириктириб олиш хоссаси орта боради. Атом ўзига электрон бириктириб олиб, ўша элементнинг манфий ионига айланади. Элемент атоми бир электрон бириктириб олганда ажралиб чиқадиган энергия миқдори айни элементнинг электронга мойиллиги деб аталади. Бу миқдор кЖ·моль$^{-1}$ ёки электронвольтлар* билан ўлчаниб, Е ҳарфи билан белгиланади. Элементнинг электронга мойиллиги қанчалик катта бўлса, унинг металлмаслик хоссалари шунчали кучли ифодаланган бўлади. Баъзи элементларнинг электронга мойиллиги V.1-жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўринадики, агар Be, N ва Ne ни назарга олмасак, элементларнинг электронга мойиллиги II даврда чапдан ўнгга ўтган сари ортиб боради.

V.1-жадвал

Баъзи элементларнинг электронга мойиллиги

Элемент	E, эВ	Элемент	E, эВ	Элемент	E, эВ	Элемент	E, эВ
H	0,754	C	1,27	Na	0,54	Br	3,54
He	—0,22	N	—0,21	Mg	—2,4	I	3,29
	0,593	O	1,467	Al	0,52		
Be	—2,5	F	3,45	Cl	3,61		
B	0,30	Ne	—0,34	K	0,52		

* Элементларнинг электронга мойиллиги ёки ионланиш потенциали эВ билан берилган бўлса, уни ккал·моль$^{-1}$ га айлантириш қийин эмас. 1 эВ=$4{,}88\cdot10^{-10}/299{,}8=1{,}602\cdot10^{-12}$ эрг; элементнинг 1 молида Авогадро сонига тенг атомлар бўлгани учун $6{,}02\cdot10^{23}$ га кўпайтирамиз; 1 ккал=$4{,}184\cdot10^{10}$ эрг бўлгани учун $4{,}184\cdot10^{10}$ га бўламиз. $1.602\cdot10^{-12}\frac{6{,}02\cdot10^{23}}{4{,}184\cdot10^{10}}=23{,}06$ ккал·моль$^{-1}$. Уни кЖ·моль$^{-1}$ билан ифодаласак $23{,}06\cdot4{,}184=96{,}48$ га эга бўламиз. Шунингдек: 1 эВ=8068 см$^{-1}$; 1 см$^{-1}$=$1{,}2\cdot10^{-2}$ кЖ·моль$^{-1}$.

Бериллий, азот ва неоннинг электронга мойиллиги манфий қийматга эга. Группа ичида юқоридан пастга ўтган сайин E нинг қиймати ортади. Бинобарин, E нинг давр ва группа ичида ўзгариш тартиби тахминан I нинг ўзгариш тартибига мувофиқ келади.

Элементларнинг металлмаслик хоссаларини яққол ифодалаш учун электрманфийлик (ЭМ) тушунчаси киритилган. Айни элементнинг тақрибий электрманфийлиги унинг ионланиш энергияси билан электронга мойиллиги йиғиндисига (ёки унинг ярмига) тенг:

$$\text{ЭМ}=E+I \qquad \text{ёки} \qquad \text{ЭМ}=\frac{E+I}{2}$$

$E+I$ қиймати катта бўлган элемент атоми молекула таркибидаги электронни ўзига тортади ва осонлик билан манфий зарядланган ҳолатга ўтади, бунинг натижасида молекулада иккита қутб пайдо бўлади, бундай вазиятда қутбли боғланиш юзага чиқади. Масалан, фторнинг электрманфийлиги ЭМ=17,42+3,62=21,04 эВ, литийники эса ЭМ=5,39+0,54=5,93 эВ га тенг. Улар орасидаги нисбат 21,04:5,93=4:1 га тенг.

He, Be, N, Ne каби элементларда электронга мойилликнинг манфий қийматли бўлиш сабаби — бу элементлар электрон тузилишида юқори симметрия мавжуд ва уларнинг орбиталлари электронлар билан батамом ёки ярим тўлган бўлади. He атомининг $1s^2$-орбиталига ва Ne атомининг $2s^22p^6$-орбиталига яна электрон келиб қўшила олмайди, чунки бу қобиқда қўшимча электрон учун бўш ўрин йўқ, янги келган электрон фақат бу орбиталлардан энергияси юқори бўлган орбиталларга жойлашиши мумкин; бунинг учун эса қўшимча миқдорда энергия талаб этилади. Be атомига келиб қўшиладиган ортиқча электрон фақат Be нинг $2p$-орбиталига жойлаша олади; бу ҳолат амалга ошиши учун ҳам энергия талаб қилинади. Азот атомида битта s-ва учта p-орбиталдан иборат электрон булут юқори симметрик тузилишга эга. Янги электрон келиб қўшилганида p-қобиқча симметрияси бузилади; бунинг учун ҳам қўшимча энергия талаб этилади.

Кислород атомига битта янги электрон келиб қўшилганида экзотермик эффект кузатилади:

$$O+e=O^-+2{,}33 \text{ эВ}$$

Лекин кислород атомига яна битта (жами бўлиб иккита) электроннинг қўшилиши эндотермик эффект сифатида содир бўлади:

$$O+2e=O^{2-}-6{,}76\ эВ$$

Кўп зарядли манфий ионлар ҳосил бўлиши бошқа элементларда ҳам эндотермик характерга эга:

$S+\bar{e}\rightarrow S^{-}+1{,}04$ эВ	$N+3\bar{e}\rightarrow N^{3-}-23{,}7$ эВ
$S+2\bar{e}\rightarrow S^{2-}-3{,}47$ эВ	$C+e\rightarrow C^{-}+2{,}08$ эВ
$N+\bar{e}\rightarrow N^{-}-0{,}69$ эВ	$C+4e\rightarrow C^{4-}-30{,}7$ эВ

Юқорида келтирилган термокимёвий тенгламалардан қуйидаги хулосага келиш мумкин: кислород, олтингугурт, азот, углерод каби элементлар атомларининг кўп зарядли манфий ионларга айланиш жараёни система учун энергетик манфаатга эга эмас; шунинг учун ҳам улар бундай реакцияларга қийин киришади ва одатдаги шароитда оз миқдорда маҳсулот ҳосил бўлади.

Л. Полинг таърифига мувофиқ, **электрманфийлик — молекуладаги атомларнинг ўзига электронларни тортиб туриш қобилиятидир.**

V.3. Электрманфийликни Л. Полинг услубида ҳисоблаш

Юқорида (V. 2-қисм) келтирилган электрманфийликни ҳисоблаш услуби билан барча элементлар учун электронга мойиллик қийматлари ҳақида маълумот йўқ эканлиги сабабли электрманфийлик рўйхатини тўлиқ тузиш имкони бўлмади. Шу сабабдан бир қанча услублар таклиф этилди. Биринчи умумий услубни Л. Полинг таклиф қилди. У қуйидагича мулоҳаза юритди. Агар икки элемент атомларининг электрманфийлиги ўзаро тенг бўлса, A—B боғланиш энергияси A—A ва B—B боғланиш энергиясининг ўртача геометрик қийматига тенг бўлади, чунки атомлар орасидаги мавжуд A—A, B—B ва A—B ковалент боғланишларда электронлар A—A, B—B ва A—B даги икки атом орасида бирдек тақсимланади. Лекин кўпчилик ҳолларда A—B орасидаги боғланиш энергияси геометрик ўртача қийматдан катта эканлиги маълум бўлди. Бунинг сабаби иккита: биринчидан, турли элементларнинг атомлари бошқа-бошқа электрманфийлик қийматига эга; иккинчидан, улар орасида ёлғиз ковалент боғланиш бўлмасдан, ион боғланиш ҳам ўз ҳиссасини қўшади. Л. Полинг A—B боғланишдаги ортиқча энергия қийматидан электрманфийликлар орасидаги айирмани ҳисоблашда фойдаланиш кераклигини таклиф қилди.

Масалан, H—F орасидаги боғланиш энергияси 566 кЖ·моль$^{-1}$; H—H да 436 кЖ·моль$^{-1}$; F—F да эса 158 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг. H—H ва F—F боғлар энергияларининг ўртача геометрик қиймати $\sqrt{158\cdot 436}=262{,}5$

кЖ·моль$^{-1}$, билан 566 кЖ·моль$^{-1}$ орасидаги айирма 303,5 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг. Полинг элементларнинг нисбий электрманфийлиги орасидаги муносабат учун қуйидаги формулани таклиф этди:

$$X_A - X_B = 0,102\Delta^{1/2} \qquad (V.1)$$

Бу тенгламадан фойдаланадиган бўлсак, фторнинг нисбий электрманфийлиги 3,9 га тенг деб қабул қилиш натижасида водороднинг нисбий электрманфийлиги тахминан 2,1 га тенг эканлигини топамиз:

$$X_F - X_H = 0,102\sqrt{\Delta} \qquad \text{ёки} \qquad X_H = 3,9 - 0,102\sqrt{303,5} = 3,9 - 1,8 = 2,1$$

Водород учун нисбий электрманфийлик 2,1 га тенг деб қабул қилинади. Яхлитланган НЭМ қийматлари V. 2-жадвалда келтирилган.

Р. Малликен ва Л. Полинг элементларнинг металлик ва металлмаслик хоссаларини таққослаб кўриш учун электрманфийликнинг нисбий қийматидан фойдаланишни таклиф этди. Бунинг учун литийнинг нисбий электрманфийлиги 1 деб қабул қилинди.

Кимёвий боғланишнинг хусусияти ўзаро бирикувчи элементларнинг нисбий электрманфийликлари айирмасига боғлиқ бўлади. Агар икки элементнинг нисбий электрманфийлиги орасидаги айирма катта бўлса (1,9 дан 3,24 гача), бу элементлар орасида ионли боғланиш жуда кичик бўлса, ковалент боғланиш, айирма унча катта бўлмаса, қутбли боғланиш ҳосил бўлади.

Кимёвий боғланишда асосан валент электронлар иштирок этади, *s*-ва *p*-элементларда валент электрон вазифасини энг сиртқи қаватдаги электронлар, *d*-элементларда эса сиртқи қаватнинг *s*-электронлари ва сиртқидан олдинги қаватнинг *d*-электонлари бажаради. Аниқ қилиб айтганда, элементга доимий электрманфийлик мансуб бўлади деб айтиш ҳақиқатдан бироз четлашишга олиб келади, чунки бу хосса турли факторлар таъсирига, чунончи, айни элементнинг валент ҳолатига, унинг расмий оксидланиш даражасига, атомни қуршаб турган бошқа атомларнинг координацион сонига ва бошқа вазиятларга боғлиқ. Ҳозирда элементларнинг электрманфийлигини ифодалашда орбиталь электрманфийлик тушунчасидан фойдаланилмоқда. Бу хусусият кимёвий боғланишда қатнашаётган атом орбиталининг ҳолатига қараб ўзгаради.

V.4. Кимёвий боғланиш турлари

Ион боғланиш. Электрманфийликлари жиҳатидан бир-биридан фарқ қилувчи атомлар ўзаро таъсирлашганда ион боғланиш келиб чиқади.

Қутбсиз ковалент боғланиш. Электрманфийлиги бир хил бўлган атомлар ўзаро таъсирлашганда қутбсиз ковалент молекулалар (масалан, H_2, Cl_2, F_2, O_2, N_2) ҳосил бўлади.

Қутбли ковалент боғланиш. Электрманфийлиги бир-биридан у қадар кескин фарқ қилмайдиган элементларнинг атомлари ўзаро таъсирлашганида умумий электрон жуфт электрманфийлиги каттароқ бўлган атом томонга силжийди. Натижада қутбли ковалент молекулалар (HCl, HF, баъзи органик моддалар) ҳосил бўлади.

Металл боғланиш нисбатан эркин электронларнинг металл ионлари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади. У асосан оддий моддалар — металларда учрайди. Металл боғланишнинг ҳосил бўлиш моҳияти қуйидагидан иборат: металл атомлари ўзининг валент электронларидан осон ажралиб мусбат зарядли ионга айланади. Атомлардан ажралиб чиққан нисбатан эркин электронлар мусбат зарядли металл ионлар оралиғига тарқалади ва металл боғланиш ҳосил бўлади, яъни электронлар мусбат зарядли ионларни металларнинг кристалл панжарасига маҳкам бириктиради.

Водород боғланиш бирор молекуланинг водород атоми билан бошқа молекуланинг кучли электрманфий элементи (O, S, F, Cl, Br, N) атоми орасида ҳосил бўлади.

Моҳияти: водород атомининг радиуси ниҳоятда кичик. Ундан ташқари, водород атоми ўзининг ягона электронини силжитса, ёки батамом йўқотса, у нисбатан юқори мусбат зарядга эга бўлади, шунда қисман манфий зарядли бошқа молекула (HF, H_2O, NH_3) лар таркибидаги электрманфий элемент атоми қисман мусбат зарядли водород билан бирикади. Биз одатда сув таркибини H_2O билан тасвирлаймиз. Лекин аслида сувнинг таркиби $(H_2O)_n$ дан иборат (бу ерда n=2, 3, 4 ва ҳоказо). Чунки сувда айрим H_2O молекулалари бир-бири билан водород боғланишлар орқали бириккан бўлади.

Температура пасайганда сув ҳажмининг катталашиши водород боғланиш мавжудлиги билан тушунтирилади. Бунинг сабаби шундаки, температура пасайганда сув молекулалари йириклашади, натижада молекуляр «уюмлар»нинг зичлиги камаяди. Органик моддаларда (феноллар, карбон кислоталар ва ҳоказоларда) ҳам водород боғланиш мавжуд. Оқсилларнинг иккиламчи тузилиши, ДНКнинг қўш спираль тузилиши водород боғланиш мавжудлиги билан изоҳ қилинади.

Ковалент боғланишнинг асосий хоссалари — боғланиш энергиясининг нисбатан катталиги, тўйинувчанлик ва йўналувчанлик.

Бинобарин, кимёвий боғланишнинг мустаҳкамлиги асосан:

1) электрон булутларнинг қопланишида қандай σ-ёки π-боғланиш ҳосил бўлишига;

2) электрон булутлар қопланишининг тўлиқ-тўлиқмаслигига;

3) қандай кўринишдаги (қутбсиз ёки қутбли) боғланиш ҳосил бўлишига боғлиқ.

V.2- жадвал

Л. Полинг бўйича элементларнинг яхлитланган нисбий электрманфийликлари (НЭМ)

H																H
2,1																2,1
Li	Be											B	C	N	O	F
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,4	4,0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
00,9	1,2											1,5	1,8	2,2	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Zn	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	1,9	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1–1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,4	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

Металлмаслар қалин чизиқ билан ажратилган.

V.5. Ион боғланиш

Ион боғланиш электростатик назария асосида тушунтирилади. Бу назарияга мувофиқ атомнинг электрон бериши ёки электрон бириктириб олиши натижасида ҳосил бўладиган қарама-қарши зарядли ионлар электростатик кучлар воситасида ўзаро тортишиб уларнинг ташқи қаватида 8 та (октет) ёки 2 та (дублет) электрони бўлган барқарор система ҳосил бўлади. Ион боғланишли моддалар кристалл ҳолатда учрайди, шунингдек, сувли эритмаларда ион боғланишли молекулалар ўрнига уларни ташкил этувчи ионлар бўлади. Ион боғланиш энергиясини ҳисоблаб чиқариш натижасини тажрибада топилган қиймат билан таққослаб кўрилади. Улар бир хил бўлиб чиқса, у ҳолда биз юритган мулоҳазанинг тўғри эканлиги тасдиқланади.

Масалан, тажрибанинг кўрсатишича, газ ҳолатидаги NaF нинг боғланиш энергияси 6,2 эВ га тенг. Демак, $Na+F \rightarrow NaF$ реакцияси натижасида 6,2 эВ энергия ажралиб чиқади:

$$Na+F \rightarrow NaF+6{,}2 \text{ эВ}$$

Боғланиш энергиясини тақрибий ҳисоблаш йўли билан топиш учун NaF нинг ҳосил бўлиш реакциясини уч босқичда ёзамиз:

1) $Na \rightarrow Na^+ + \bar{e} - I$
2) $F + \bar{e} \rightarrow F^- + E$
3) $Na^+ + F^- \rightarrow NaF + Q^1$

Бу ерда: $\bar{e}$ — электрон; I — натрийнинг ионланиш потенциали (5,09 эВ), E — фтор атомининг электронга мо-йиллиги (3,6 эВ), Q^1 — натрий ва фтор ионларининг ўзаро таъсирлашув энергияси.

NaF молекуласида ионлараро масофа 0,188 нм га тенг. Ионлар орасидаги тортишув энергияси Q'' ни қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$Q'' = \frac{\bar{e}\cdot\bar{e}}{r} = \frac{\bar{e}^2}{r} = \frac{\left(4{,}8\cdot10^{-10}\right)^2}{1{,}88\cdot10^{-8}} = 12{,}26\cdot10^{-12} \text{ эрг}$$

$$\text{ёки } \frac{12{,}26\cdot10^{-12}}{1{,}602\cdot10^{-12}} = 7{,}65 \text{ эВ.}$$

Электрон булутлар ва ядроларнинг ўзаро электростатик итарилиш энергияси у қадар катта эмас. У электростатик тортилиш энергиясининг тахминан 10% ини ташкил қилади. Демак, юқорида ёзилган реакциядаги учинчи босқичнинг энергияси $Q'=7,6-0,76=6,84$ эВ га тенгдир. Энди учала босқич энергияларини қўшсак:

$$Q=-I+E+Q'$$

$$Q=-5,09+3,6+6,84=5,35 \text{ эВ}$$

бўлади. Бу ҳисоблаб топилган қиймат NaF молекуласининг тажрибада топилган боғланиш энергияси (6,2 эВ) га яқин келади. Шундай қилиб, NaF да ион боғланиш мавжуд эканлигига ишонч ҳосил қиламиз.

Ион боғланишга эга бўлмаган молекулалар учун бундай ҳисоблаш натижаси тажрибада топилган боғланишнинг энергия қийматига яқин келмайди. Масалан, ClF молекуласи учун назарий ҳисоблаш ва тажриба натижаси орасида уйғунлик намоён бўлмайди.

Ҳатто, натрий атоми фтор атоми билан бирикканда ҳам 100% ион боғланиш ҳосил бўлади, дейиш мумкин эмас. Молекулада катион анионнинг электрон қобиғини қутблайди ва ионлар орасида электрон булути зичлиги пайдо бўлади, бу эса қутбли боғга хос аломатдир. Биз юқорида олиб борган мулоҳазамизда бу ҳолни эътиборга олмадик. Шунинг учун назарий ҳисоб ва тажрибада топилган натижа орасида бир оз (6,2—5,35=0,85 эВ) фарқ борлигини кўрамиз. Ион боғланишли бирикмалар қийин суюқланадиган қаттиқ моддалардир. Масалан, NaCl нинг суюқланиш температураси 800°С, KCl ники 768°С. Ион боғланишли моддаларнинг сувдаги эритмалари, ҳатто, модданинг ўзи қиздириб суюқлантирилганида ҳам электр токини яхши ўтказади.

Ион боғланиш ионлараро ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлади. Ҳар қайси ионни зарядланган шар деб қараш мумкин: шунинг учун ионнинг куч майдони фазода ҳамма йўналишлар бўйича текис тарқалади, яъни ион ўзига қарама-қарши зарядли бошқа ионни ҳар қандай йўналишда бир текисда торта олади. Демак, **ион боғланиш йўналувчанлик хоссасини намоён қилмайди.** Бундан ташқари, манфий ва мусбат ион ўзаро бирикқан бўлса ҳам манфий ион бошқа мусбат ионларни тортиш хоссасини йўқотмайди. Масалан, +1 зарядли мусбат ион ҳам ёнида битта манфий ион бўлишига қарамай, яна бошқа манфий ионларни ўзига тортаверади. Демак, **ион боғланиш тўйинувчанлик хусусиятига эга эмас.**

Ион боғланиш йўналувчанлик ва тўйинувчанлик хоссаларига эга бўлмаганидан, ҳар қайси ион атрофида максимал миқдорда унга тескари зарядли ионлар бўлади. Ионларнинг максимал миқдори катион ва анионлар радиусининг бир-бирига нисбатан катта-кичиклигига боғлиқ. Масалан, Na^+ атрофида энг кўпи билан 6 та хлор, Cs^+ атрофида эса 8 та Cl иони жойлаша олади.

Ион боғланиш йўналувчанлик ва тўйинувчанлик хоссаларини намоён қилмаслиги туфайли, битта мусбат ва битта манфий ондан ибо-

рат ион боғланишли молекулалар одатдаги шароитда якка-якка мавжуд бўла олмайди, улар бирлашиб жуда кўп ионлардан таркиб топган гигант молекула — кристаллни ҳосил қилади.

V.6. Ковалент боғланиш

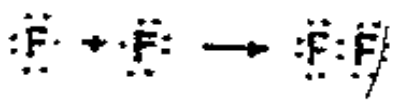
Ион боғланиш назарияси асосида фақат ишқорий металл галогенидларининг ва шулар типидаги моддаларнинг тузилишини тушунтириш мумкин бўлди. Лекин H_2, O_2, N_2, Cl_2 каби оддий моддаларнинг, кўпчилик анорганик ва органик моддаларнинг тузилишини изоҳлаш учун ковалент боғланиш назарияси (Льюис, 1916) дан фойдаланилади.

Ковалент боғланиш назарияси асосини «сиртқи қавати саккиз (ёки икки) электрондан иборат атом барқарор» деган тушунча ташкил этади. Бу боғланишда **барқарор конфигурация** икки атом орасида **бир ёки бир нечта умумий электрон жуфтлар ҳосил бўлишидан келиб чиқади**. Электрон жуфтлар ҳосил бўлишида иккала атом ҳам иштирок этади. Шунинг учун ҳар бир атом умумий жуфт учун ўзидан албатта электрон беради. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишини бир неча моддаларда кузатиш мумкин. Ҳар бирида биттадан электрон бўлган икки водород атоми ўзаро яқинлашганда водород молекуласини (H_2) ҳосил қилади. Бу жараён қуйидагича ифода қилинади:

$$H^{\bullet} + .H \rightarrow H:H$$

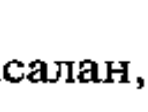
Ҳар қайси атомнинг умумий жуфт учун берадиган электрони схемада нуқта билан тасвирланган. Водород молекуласида бир жуфт электрон икки ядро орасида жойлашиши натижасида барқарор конфигурация ҳосил бўлишга олиб келади.

Фтор атомида октет, яъни саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун бир электрон етишмайди. Фторнинг бир атоми унинг иккинчи атоми билан бирикканида ковалент боғланиш ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Азот атомида октет ҳосил бўлиши учун уч электрон етишмайди. Икки атом азотдан азот молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича ёзиш мумкин: $:N:+:N: \rightarrow :N::N:$

Лэнгмюр бирикувчи атомлар орасида ҳосил бўладиган

электрон жуфтларнинг сони шу элемент валентлигига тенг, деб қабул қилди. Масалан,  молекуласида азот уч валентли, водород бир валентли, яъни NH_3 нинг ҳосил бўлишида азотнинг учта электрони иштирок этади, лекин бир жуфти иштирок этмайди. Ана шундай боғланишда иштирок этмай қоладиган электронлар жуфти — **ядролар оралиғида тақсимланмаган жуфт электронлар** деб аталади. Бундай электрон жуфтлар кўпинча эркин электрон жуфти деб ҳам аталади.

Льюис ва Лэнгмюрнинг ковалент боғланиш ҳақидаги электрон назарияси мураккаб бўлмаган моддалардаги кимёвий боғланишни изоҳлаб берди; лекин мураккаб моддалардаги (айниқса комплекс бирикмалардаги) кимёвий боғланиш табиатини тушунтира олмади. Нима сабабдан электрон октети ёки дублетигина барқарор? Нима учун ковалент боғланиш электрон жуфтлар ҳисобига ҳосил бўлади, деган саволларга тўлиқ жавоб бера олмади; бундан ташқари, Льюис-Лэнгмюр назарияси статик назария бўлиб, у электрон ва ядроларнинг ҳаракатдаги ҳолатини ҳисобга олмаган эди.

Фақат квант механика асосида кимёвий боғланишнинг изчил назариялари яратилди. Ҳозирги вақтда квант механикада кимёвий боғланишни тушунтириш учун икки услубдан фойдаланилади. Улардан бири *валент боғланиш (ВБ) методи* иккинчиси — *молекуляр орбиталлар (МО)* методидир.

V.7. Ковалент боғланиш энергияси

Ўзаро бирикувчи атомларнинг электрон булути бир-бирини қанчалик кўп қопласа кимёвий боғланиш шунчалик мустаҳкам бўлиб, бундай боғланишни узиш учун шунчалик кўп энергия талаб қилинади, бошқача қилиб айтганда «боғланиш энергияси» шунчалик катта бўлади.

Молекуладаги айни боғланишни батамом узиб, ҳосил бўлган таркибий қисмларни бир-бирига ҳеч таъсир этмайдиган ҳолатга келтириш учун зарур бўлган энергия миқдори боғланиш энергияси дейилади.

Кимёвий боғланиш энергиясининг миқдори эВ ёки кЖ·моль$^{-1}$ билан ифодаланади. Боғланиш энергиясининг сон қиймати ўзаро бирикувчи атомларнинг электрон булути шаклига, молекуладаги ядролараро масофага ва

бошқа факторларга боғлиқ. Масалан, H_2 молекуласидаги боғланиш энергияси 434,8 кЖ·моль$^{-1}$, O_2 молекуласида 498 кЖ·моль$^{-1}$. Метаннинг бир мол миқдорини парчалаш учун 1661,6 кЖ керак. Демак, метандаги ҳар қайси С—Н боғланишнинг ўртача энергияси 1661,6/4=415,4 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг.

V. 3-жадвалда баъзи боғланишлар учун ўртача термокимёвий боғланиш энергияларининг қиймати келтирилган.

V.3-жадвал. **Каррали боғланиш энергиялари** (кЖ·моль$^{-1}$ ҳисобида)

C=C 598; C=N 615; C=O 695; N=N 418; O=O 498;
C≡C 811; C≡N 866; C≡O 1067; N≡N 946; S=O 469.

Ядролараро масофалар (нм ҳисобида)

C—H 0,110; C—C 0,154; O=O 0,121; Li—Li 0,267;
S—O 0,149; C=C 0,134; O—O 0,148; B—B 0,159;
C—F 0,137; C≡C 0,121; N—N 0,1455; H—Cl 0,128;
F—F 0,142; H—F 0,092; N≡N 0,110 H—Br 0,141.

Атом-ион боғланиш энергиялари (кЖ·моль$^{-1}$ ҳисобида)

Br_2^- 82; H_2^- 15; CN^- 1003; H_2^+ 256;
C_2^+ 527; He_2^+ 230; CO^+ 805; N_2 745;
C_2^- 697; I_2^- 102; Cl_2^- 120; N_2^+ 843;
CN^+ 439; Li_2^+ 121; F_2^- 117; NO^+ 1046;
O_2^- 394; S_2^- 544.

V.8. Ковалент боғланишнинг хоссалари

Ковалент боғланиш тўйинувчанлик, йўналувчанлик, карралилик, қутбланувчанлик каби хоссаларга эга. Водород молекуласи H_2 га яна битта водород атоми Н нинг келиб қўшилиши ва H_3 молекуласининг ҳосил бўлиши мумкин эмас. Квант-механик ҳисоблашлар ҳам бу хулосани тасдиқлайди. Шунингдек, CH_4 га яна битта Н келиб қўшилиб, CH_5 ни ҳосил қила олмайди. Бу ҳодиса ковалент боғланишнинг тўйинувчанлигини намоён қилади.

Атомлар орасида ковалент боғланиш ҳосил бўлганида бир атомдаги электрон булут иккинчи атомдаги электрон булутни қоплайди.

Бир атомнинг электрони иккинчи атомнинг *s*-электрони билан боғ ҳосил қилганда ҳеч қандай йўналувчан валентлик намоён бўлмайди, чунки, масалан, бир водород атоми иккинчи водород атомига қайси томондан яқин-

лашмасин, барибир, улар орасида кимёвий боғланиш ҳосил бўлаверади.

p-электронлар учун ҳамма йўналишлар бир хил қийматга эга эмас: кимёвий боғланиш *p*-электрон булутининг маълум йўналиш томонида ҳосил бўлади. Иккита *p*-электрон «гентеллари» ўртасидаги бурчак 90° бўлиши керак. Демак, назарий жиҳатдан қараганда H_2O, H_2, Cl_2O, NH_3, PCl_3 ва ҳоказо бирикмаларда валентликлар орасидаги бурчак 90° ли бўлиши керак эди. Ҳақиқатда эса бу бурчаклар 90° дан ортиқ. Бунинг сабаби шундаки, масалан, сув молекуласидаги кислород атомида sp^3-гибридланиш ҳосил бўлади.

Ковалент боғланишнинг карралилик ва қутбланувчанлик хоссалари ҳақида кейинроқ тўхтаб ўтамиз.

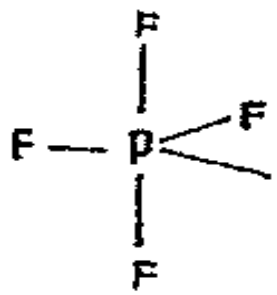
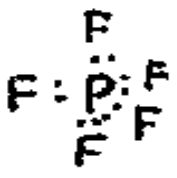
1. Льюис фикрига кўра ковалент боғланиш икки атом орасида электрон жуфтлар борлиги учун ҳосил бўлади. Лекин, кейинроқ маълум бўлдики, иккала атом ядроси ана шу электрон жуфтга электростатик тортилиши туфайлигина бир-бирига яқин ҳолатда туради, натижада кимёвий боғланиш келиб чиқади.

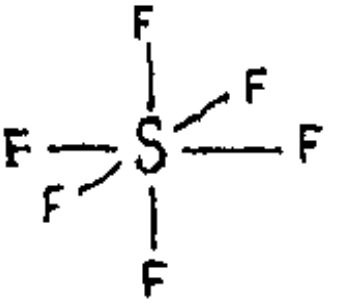
2. Атомнинг ядроси ва электронлар билан тўлган ички электрон қобиқлари атомнинг сферик ўзаги бўлиб, улар кимёвий боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайди деб қаралади.

3. Атомнинг валент қобиғида ярми (ёки яримдан кўп) электронлар билан тўлган орбиталлар мавжуд бўлса, бу атом валент қобиғи тўлгунча шу қобиққа қўшимча электронлар бириктириб олиши мумкин.

Масалан, кислород атоми O да ($1s^2 2s^2 2p^4$) p-қобиқча тўлмаганлиги учун бу атом ўзига иккита электронни бириктириб олиб O^{2-} га айланиши мумкин. F атоми эса F^- ионига ўтади.

Октет қоидаси фақат азот, углерод, кислород ва фтор учун истисносиз қўлланилади. Масалан, фосфор ва олтингугурт каби элементлар, яъни ўзининг ташқи қобиғида кўпи билан 18 та электрон тута оладиган атомлар одатда 10 та ва 12 та электронли қобиқ ҳосил қила олади.

Масалан: PF_5 да  ёки 

SF_6 да  ёки 

Октет қоидаси кўпгина истисноларга эга бўлса-да аксарият ҳолларда кимёвий боғланиш ҳақидаги тасаввурларнинг ривожланишида муҳим роль ўйнади.

V.9. II давр элементлар молекулаларининг атомлардан ҳосил бўлиши

Маълумки, Li, Be, B, C, N, O, F ва Ne II давр элементларини ташкил этади. Бу элементлар атомларининг электрон конфигурациялари III. 2- жадвалида берилган.

Литий ва бериллий атомлари бир-бирига ўхшаш сферик орбиталларга эга, фақат 2*s*-орбиталда электронлар сони бир-биридан фарқ қилади (Li да $2s^1$, Be да $2s^2$). Бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон атомларида гантелсимон p-орбиталлар электронлар билан бирин-кетин тўлиб боради (бор B да $2p^1$, углеродда $2p^2$, N да $2p^3$, O да $2p^4$, F да $2p^5$ ва Ne да $2p^6$).

Литийнинг икки атоми ўзаро бирикиб Li_2 молекуласини ҳосил қилганида, ҳар қайси атомда жуфтлашмаган электронлар борлиги сабабли электрон булутлари бир-бирини қоплаб, электрон жуфт ҳосил қилади:

$$2Li \rightarrow Li_2 + 107 \text{ кЖ}$$

Бериллий атомида жуфтлашмаган электронлар йўқ, шу сабабли бериллийнинг икки атоми ўзаро бирикиб, Be_2 молекуласини ҳосил қилмайди. Лекин бериллий атомига энергия берилса, у икки валентли ҳолатга ўтади.

$$Be(2s^2) + 518 \text{ кЖ} \rightarrow Be^* + (2s^1 2p^1)$$

ва бериллийнинг иккита атоми ўзаро бирикиб Be_2 молекуласини ҳосил қилади.

$$Be^* + Be^* \rightarrow Be_2 + 578 \text{ кЖ}$$

Бу ҳолда бериллийнинг якка ҳолдаги $2s^1$- ва $2p^1$- электронлари ўзаро икки жуфт электронлар ҳосил қилади. Юқорида келтирилган икки тенгламадаги энергиялар ора-

сидаги айирма 60 кЖ ни ташкил қилади. Шунга асосланиб Be_2 молекуласининг икки Be атомидан ҳосил бўлиш реакциясини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Be+Be \rightarrow Be_2+60 \text{ кЖ}$$

Лекин шу вақтга қадар Be_2 молекуласини ҳеч ким синтез қилаолмаган.

В нинг икки атоми ўзаро бирикиб, B_2 молекуласини ҳосил қилади. Бунда В атомларининг $2p_x$ орбиталлари бир-бирини қоплаб битта σ — боғланиш ҳосил қилади:

$$2B \rightarrow B_2+260 \text{ кЖ}$$

Бу молекуланинг тузилишини

$$:B — B:$$

шаклида ифодалаш мумкин.

B_2 молекула ҳосил бўлишининг яна бошқа вариантини ҳам кўрсатиш мумкин. Бу ҳолда В атомларини аввал ғалаёнтирилади:

$$B(2s^2 2p^1)+530 \text{ кЖ} \rightarrow B^*(2s^1 2p_x^1 2p_y^1)$$

Икки моль В нинг электронларини қўзғалган ҳолга ўтказиш учун 1060 кЖ энергия талаб қилинади. Сўнгра бу қўзғалган атомлар реакцияга киришганида 1320 кЖ энергия ажралиб чиқади. Бундан B_2 молекуласининг пухталик энергияси 1320—1060=260 кЖ эканлиги келиб чиқади. Бу вариантда B_2 таркибида уч каррали боғланиш ҳосил бўлиши мумкин. Лекин бунга асосланиб, (ва якка боғ энергиясига асосланиб ҳам) B_2 нинг парамагнит хоссасини изоҳ қилиб бўлмайди (бу ҳақда V.17 га қаранг).

Углерод атомлари асосий ҳолатда $1s^2 2s^2 2p^2$ конфигурацияга эга. Бинобарин, углерод атомида 2 та тоқ электронлар борлиги туфайли 2 та углерод атоми ўзаро бирикиб, C_2 молекуласини ҳосил қилади:

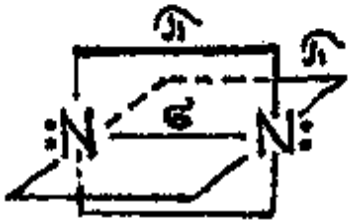
$$C+C \rightarrow C_2+598 \text{ кЖ.}$$

Ҳосил бўлган молекуланинг тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$:C \overset{\pi}{=} C:$$

Бу схемада углерод атомидаги $2p_x$-орбиталлари ўзаро 1 та σ-боғланиш ҳосил қилади, $2p_z$- ёки $2p_y$-орбиталлар эса битта π-боғланиш ҳосил қилади.

Азот атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^3$ дан иборат; бинобарин, азот атомининг асосий ҳолатида учта жуфтлашмаган электрон мавжуд (улар $2p_x$, $2p_y$ ва $2p_z$-орбиталларга жойлашган). Азотнинг 2 та атомидан молекула N_2 ҳосил бўлганда иккита $2p_x$-орбитал битта s-боғланиш, қолган $2p_y$, $2p_z$-орбиталлар эса — иккита π_y ва π_z-боғланиш ҳосил қилади:



Азот молекуласи энг пишиқ молекулалардан бири ҳисобланади:

$$N+N \rightarrow N_2+941 \text{ кЖ}$$

Кислород атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^4$ дан иборат. Шунга кўра, иккита кислород атомидан O_2 молекуласининг ҳосил бўлиши

$$O+O \rightarrow O_2+494 \text{ кЖ}$$

тенглама билан ифодаланади, унинг электрон тузилиши қуйидагича:



Валент боғланиш усули O_2 молекуласида иккита жуфтлашмаган электрон борлигини ва шу туфайли суюқ ҳолдаги (ёки қаттиқ ҳолдаги) кислород магнит майдонига тортилишини — унинг *парамагнит* хоссага эга эканлигини тушунтира олмайди.

Атом, ион ёки молекулалардаги электронлар уларнинг магнит хоссасини белгилайди. Агар молекула ёки бошқа заррачалардаги электронлар жуфтлашган ҳолатда бўлса, бундай заррачаларнинг магнит моменти нолга тенг бўлади. Модда молекулаларидаги электронлар жуфтлашмаган ҳолда бўлса, улар доимий магнит моментига эга бўлади. Ташқи магнит майдон таъсиридаги моддаларда жуфтлашмаган электронлар фазовий ҳолатлари мунтазам бир томонга йўналган ҳолатни эгалласа, улар магнитланиш хусусиятга эга бўлади. Шундай моддаларни *парамагнит* хусусиятга эга деб аталади. Шундай хусусиятли моддалар магнит

майдонига киритилганда уларнинг таркибидаги атомларнинг хусусий магнит моменти ташқи майдон магнит чизиқлари йўналишига мос ҳолга келади.

Модда таркибидаги атомларнинг электронлари жуфтлашган бўлса, улардаги магнит момент йўналиши ташқи майдон магнит чизиқларига тескари йўналишга эга бўлади ва бундай моддалар магнит майдонидан ташқари сиқиб чиқарилади. Уларни *диамагнит* хусусиятли моддалар деб аталади.

Ҳар қандай модданинг магнит моменти электронларнинг орбиталлар бўйича ҳаракати натижаси (*орбиталь парамагнитлик*), электронларнинг хусусий спин моменти (*спин парамагнитлик*), ёки атом ядросининг магнит моменти (*ядро парамагнитлик*) ҳисобига вужудга келади.

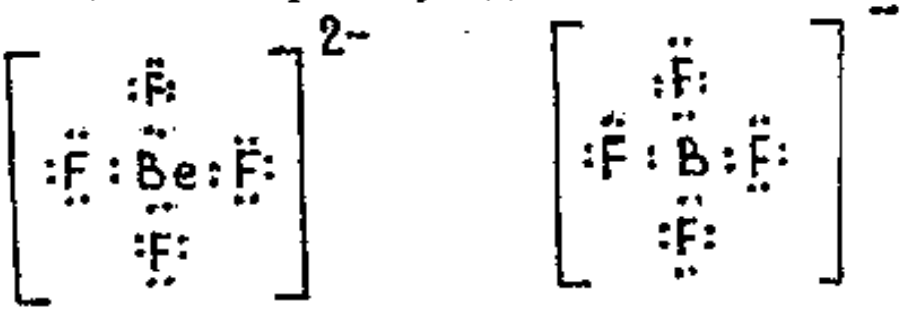
Ишқорий, ишқорий-ер металлари, Al, Sc, V, O_2, NO, $CuCl_2$, MnO баъзи оралиқ металларнинг тузлари, эркин радикаллар, кўпчилик координацион бирикмалар парамагнит хусусиятга эга.

Фтор атомининг электрон конфигурацияси $1s^22s^22p^5$, унда битта жуфтлашмаган электрон бор. Икки фтор атомидан битта F_2 молекуласининг ҳосил бўлиши: $F+F \rightarrow F_2+$ +155 кЖ тенглама билан ифодаланади. Унинг электрон тузилиши :F̈—F̈:

Неон атомида (электрон конфигурацияси $1s^22s^22p^6$) тоқ электрон бўлмагани учун Ne_2 молекуласи ҳосил бўлмайди.

Икки атом ядроси орасига жойлашган электрон жуфт **боғловчи электрон жуфт** дейилади; агар электрон жуфт фақат бир ядрога тегишли бўлса, уни **тақсимланмаган электрон жуфт** деб аталади.

Be ва B элементларининг нейтрал молекулаларида октет ҳосил бўлиши учун электрон етишмайди. Лекин $[BeF_4]^{2-}$ ва $[BF]_4^-$ каби заррачаларда бу элементларнинг II қаватида 8 тадан электрон бўлади:

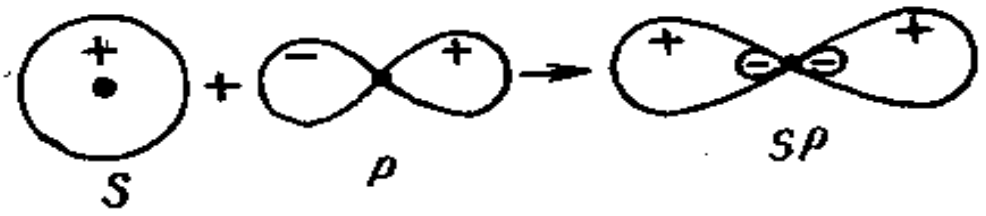


V.10. Электрон орбиталларнинг гибридланиши

Юқорида биз углерод атоми валентли ҳолатга келиши учун унинг 2*s*-орбиталидаги жуфтланган электронларидан бирини 2*p*-орбиталга ўтказиш керак, деб айтиб ўтдик. Ҳосил бўлган ана шу тўртта бир электронли орбиталларга тўртта водород атомини келтириб, тўртта боғланишни

ҳосил қилган бўлайлик. Агар орбиталлар бир-бирига таъсир кўрсатмаса, *p*-орбиталлар иштирокида ҳосил бўлган 3 та боғланиш фазода ўзаро перпендикуляр равишда жойлашиб, тўртинчиси, яъни *s*-орбитал иштирокида ҳосил бўлган боғланиш ҳеч қандай йўналишга эга бўлмаслиги керак эди. Лекин тажрибадан маълум бўлишича, метан молекуласида углерод атоми тетраэдрнинг марказига жойлашган бўлиб, тетраэдрнинг чўққиларида водород атомлари туради; тўртала валентлик ўзаро 109°28′ бурчак ҳосил қилади; система тўлиқ симметрик шаклга эга.

Метан каби молекулаларнинг геометрик тузилишини тушунтириш учун электрон орбиталларнинг гибридланиши ҳақида тасаввур ҳосил қилинди. Бу тасаввурга мувофиқ турли орбиталларга тегишли электронлар иштирокида кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида бу электронларнинг булути бир-бирига таъсир кўрсатиб, ўз шаклини ўзгартиради, натижада гибридланган орбитал ҳосил бўлади (Уни *q* — орбиталь деб ҳам аталади). V.2.-расмда *s*-орбиталь билан *p*-орбиталдан ҳосил бўлган иккита *sp*-гибрид орбиталнинг схематик шакли келтирилган. Расмдан кўрамизки, *sp*-гибрид орбиталда электрон булутнинг зичлиги ядронинг бир томонида каттароқ бўлиб, иккинчи томонида кичикроқдир. Гибрид орбиталь ўзининг каттароқ қисми билан бошқа атомларнинг электрон булутини кўпроқ қоплайди. Шу сабабли гибридланган орбиталлар иштирокида ҳосил бўлган боғланиш барқарор бўлади.



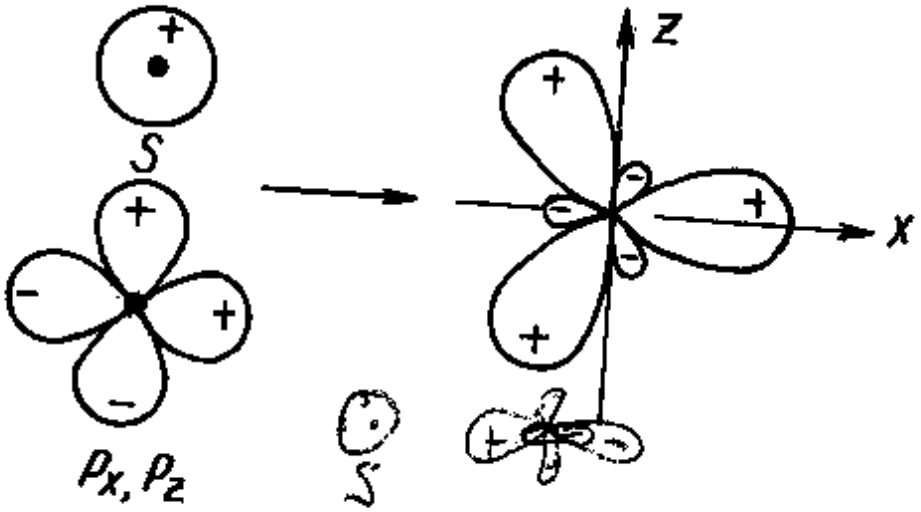
V.2-расм. *s*- ва *p*-орбиталларнинг гибридланиши натижасида иккита *sp*-гибрид орбиталлар ҳосил бўлиши.

Гибридланиш натижасида электрон булут симметрик шаклга эга бўлади.

Эркин ҳолатдаги атомларнинг орбиталлари гибридланган ҳолатда бўлмайди, гибридланиш атомлардан молекулалар ҳосил бўлишида юзага чиқади.

Битта *s*-орбиталь битта *p*-орбитал билан қўшилганида ҳосил бўладиган иккита гибрид орбитал 180° ли йўналишдаги иккита боғланиш ҳосил қилади.

Агар битта *s*-орбиталь билан иккита *p*-орбиталь гибридланса, ўзаро 120° бўйлаб жойлашган учта гибрид орбитал ҳосил бўлади (sp^2-гибридланиш) (V.3-расм).



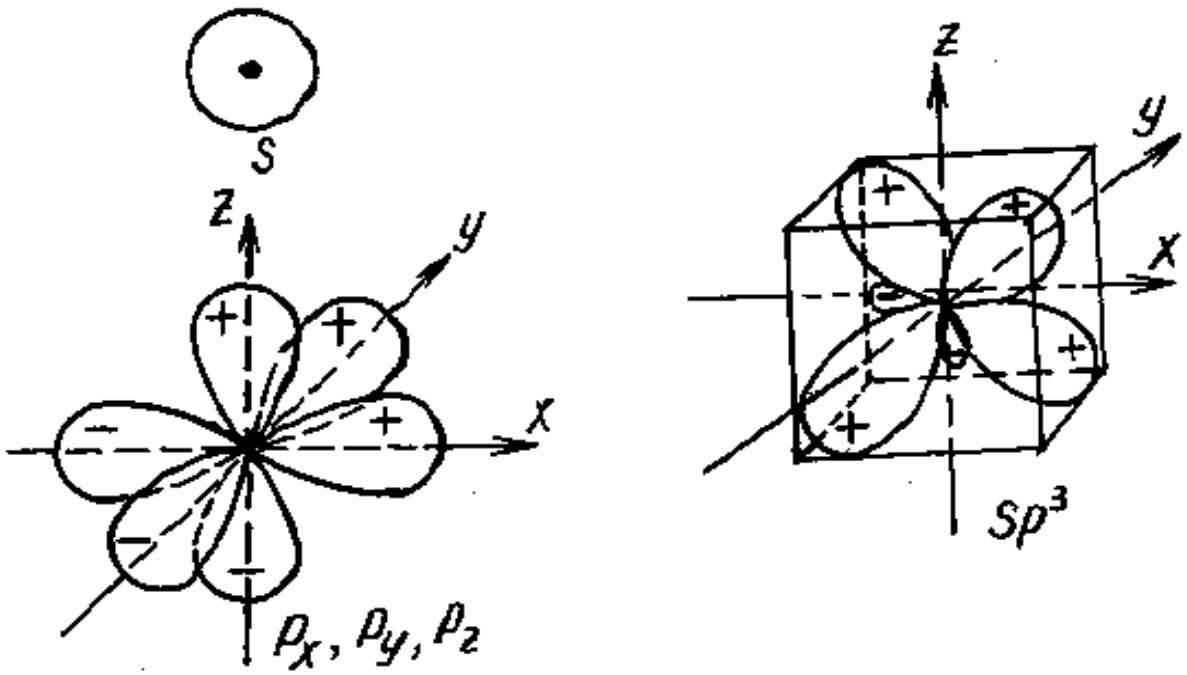
V.3-расм. Битта *s*- ва иккита *p*-орбиталларнинг гибридланиши натижасида тенг томонли учбурчак симметрияли учта sp^2-гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши.

BCl_3, $B(CH_3)_3$, $B(OH)_3$ молекулалари sp^2-гибрид орбиталлар иштирокида ҳосил бўлади. Бу бирикмаларда боднинг валент бурчаклари ўзаро 120° ли тенг томонли уч бурчак ҳосил қилади ва учала валентлик бир текисликда ётади. Квант механика услубининг катта аҳамиятга эга эканлигини NCl_3 ва BCl_3 молекулаларининг тузилиш шакли мисолида яққол кўрсатиш мумкин. Тузилиш назариясига мувофиқ: Cl—N—Cl ва Cl—B—Cl нинг орасида ҳеч қан-
| |
Cl Cl

дай фарқ бўлмаслиги керак. Лекин тажрибанинг кўрсатишича, NCl_3 молекуласида азот атоми пирамида чўққисида туради; BCl_3 молекуласида эса, тўрттала атом бир текисликда ётади. Тузилиш назарияси талқин қила олмаган бу фактни валент боғланиш методи осонгина тушунтириб беради: NCl_3 да кимёвий боғланиш гибридланган тўртта sp^3-орбиталлар иштирокида ҳосил бўлади, уларнинг бири тақсимланмаган электрон жуфт билан ишғол этилади. BCl_3 да эса гибридланган учта sp^2-орбиталлар иштирок этади.

Агар битта *s*-орбитал билан учта *p*-орбитал қўшилса, ўзаро 109°28′ бурчак бўйлаб жойлашган тўртта гибрид орбитал ҳосил бўлади. Бу sp^3-гибридланиш дейилади (V.4-расм).

Бу sp^3-гибридланиш углерод ва шунга ўхшаш элементлар (кремний ҳамда германий)да содир бўлади. Масалан,



V.4-расм. Битта *s*- ва учта *p*-орбиталлардан тўртта sp^3-гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши.

CH_4 да, $CHCl_3$ да, CF_4 да, CCl_4 ва $GeCl_4$ да sp^3-гибридланиш борлигини кўрамиз. Гибридланиш учун сарф бўлган энергия кимёвий реакция вақтида ҳосил бўладиган энергия ҳисобига ортиғи билан қопланади. Фараз қилайлик, углерод атомининг битта 2*s*- ва учта 2*p*-орбиталлари гибридлансин, бунинг учун 8 эВ энергия талаб қилинади. Натижада 4 та sp^3-гибридланган орбитал ҳосил бўлади. Бу тўрт орбиталнинг ҳар бири водород атоми билан бирикиб, С—Н боғланиш ҳосил қилганида 6,3 эВ энергия ажралиб чиқади. Демак, фараз қилинган бу жараён натижасида 1 атом углерод ва 4 атом водороддан иборат система ўзидан $8-6{,}3\cdot4=-17{,}2$ эВ га тенг энергия йўқотади. Бошқача айтганда, система 17,2 эВ энергия миқдорига қадар манфаат кўради ва гибридланиш учун сарф бўлган энергия ортиғи билан қопланади. Ортиқча энергия қиймати (яъни 17,2 эВ) метан молекуласининг атомларга диссоциланиш энергияси — 17,3 эВ га жуда яқин келади. Демак, ҳар қайси С—Н боғланиш энергияси бу қийматнинг 1/4 қисмига тенгдир ($-17{,}2/4=-4{,}3$ эВ ёки 415,4 кЖ/моль).

V.11. Қутбли (поляр) боғланиш

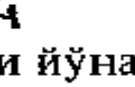
Электрманфийлиги бир хил бўлмаган икки атом орасида кимёвий боғ ҳосил бўлса, умумий электрон жуфт бу икки атомга нисбатан симметрик жойлашаолмайди. Бу молекулаларда қарама-қарши зарядларнинг «оғирлик мар-

кази» бир нуқтага тушмайди. Шунинг учун улар қутбли молекулалар деб аталади; улар икки қутбли бўлганлиги учун уларга *диполь* деган ном ҳам берилган. Молекула (шунингдек, молекула таркибидаги айрим кимёвий боғлар)нинг қутблилигини тавсифлаш учун молекуланинг икки қарама-қарши қутблари орасидаги масофа (l) дан фойдаланиб, $\mu = \bar{e} \cdot l$ формула билан молекуланинг диполь моменти ҳисоблаб топилади ($\bar{e}$ — электрон заряди).

Дипольнинг узунлиги 0,1 нм ёки 10^{-10} м бўлганда, электрон заряди $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл. га баравар бўлгани учун μ нинг қиймати 10^{-29} Кл. м билан ифодаланади (дипольнинг электр моментини ифодалашда Дебай номли бирликдан ҳам фойдаланилади: 1 Дебай (Д)=$0{,}333 \cdot 10^{-29}$ Кл.м.). Қутбли молекулалардан иборат бирикмаларга сув, аммиак, водород фторид ва бошқа моддалар мисол бўла олади. Сув молекуласида электрон жуфтлар водород атомларидан кўра кислород атомига, водород фторид молекуласида эса фтор атомига яқинроқ жойлашган. H_2O ва HF носимметрик молекулалардир. Демак, *икки ядро орасида носимметрик жойлашган электрон жуфт туфайли ҳосил бўлган ковалент боғланиш қутбли боғланиш дейилади.* Агар электрон жуфт бир атомдан иккинчи атомга батамом ўтиб кетса, қутбли боғланиш ион боғланишга айланади. Агар электрон жуфт ҳосил қилган манфий марказ билан молекуладаги иккала ядро туфайли ҳосил бўлган мусбат заряд марказлари фазонинг бир нуқтасига тўғри келса, бунда биз ковалент боғланишга эга бўламиз.

Кўп атомли мураккаб моддаларда молекуланинг бир қисмидаги атомлар ўзаро қутбсиз ёки қутбли боғланиш билан, иккинчи қисмидаги атомлар эса ион боғланиш билан бириккан бўлиши мумкин.

Молекуланинг диполь моменти ундаги барча кимёвий боғлар диполь моментларининг геометрик қўшилиш натижасида топилган вектор узунлиги билан ифодаланади; бу йиғинди катталиги айни молекуланинг геометрик тузилишига боғлиқ. Масалан, CO_2 молекуласи симметрик тузилишига эга бўлганлиги учун унинг таркибидаги иккита C=O боғланишнинг диполь моменти векторлари йиғиндиси $\mu=0$ (бу боғланишларнинг диполь моменти векторлари бир-бирига қарама-қарши йўналган бўлиб, ўзаро ейишиб кетади) га тенг. Шу сабабдан, CH_4, CF_4 каби тетраэдрик ва SF_6 каби октаэдрик молекулаларнинг диполь моменти ҳар бир боғ қутбли бўлишига қарамай нольга тенг.

Яна шуни ҳам айтиш керакки, молекула диполига унинг таркибидаги тақсимланмаган электрон жуфтлар ҳам катта таъсир кўрсатади. Масалан, H_3N ва NF_3 молекулалари бир хил тригонал-пирамидаль шаклга эга. N—H боғланишнинг диполь моменти, N—F боғланишнинг диполь моментига тенг, лекин, NH_3 нинг электрон диполь моменти $0{,}49 \cdot 10^{-29}$ Кл.м, NF_3 ники эса $0{,}07 \cdot 10^{-29}$ Кл.м. Бунинг сабаби шундаки,  молекуласида N — H боғланишнинг электр моменти йўналиши билан тақсимланмаган электрон жуфтнинг электр моменти бир томонга йўналган; NF_3 да эса N—F боғланишнинг диполь моменти электрон жуфтларнинг электр моменти йўналишига қарама-қаршидир. Шунинг учун NF_3 да улар қисман ўзаро ейилишади, NH_3 да ейилишмайди, аксинча ўзаро қўшилишади.

V.12. Металл боғланиш

Металларнинг суюқланиш ва қайнаш температурасининг юқорилиги, металл сиртидан ёруғлик ва товушнинг қайтиши, улардан иссиқлик ва электр токининг яхши ўтиши, зарб таъсирида яссиланиши каби хоссалар металларнинг энг муҳим физик хоссаларидир. Бу хоссалар фақат металларга хос бўлган металл боғланиш мавжудлиги билан тушунтирилади.

Металл атомида валент электронлар сони у қадар кўп эмас: лекин металл атомида электронлар билан тўлмаган орбиталар кўп. Валент электронлар металл атомининг ядроси билан заиф боғланган. Шунинг учун улар металлнинг кристалл панжарасидаги металл ионлари орасида эркин ҳаракат қилади. Металл тузилишини қуйидагича тасаввур қилиш керак: металлнинг кристалл панжара тугунларида мусбат зарядли металл ионлари (катионлар) зич жойлашган бўлиб, атомларнинг валент электронлари панжара ичида эркин ҳаракат қилади. Бу электронларнинг ҳаракати газ молекулаларининг ҳаракатини эслатганлиги учун улар электрон газ деб аталган. Демак, ҳар бир атом ўз валент электронини ўртага ташлайди ва улар кўп миқдордаги металл ионларини бир-бири билан боғлаб туради. Шу билан бирга бу электронлар эркин ҳаракатлана олади. Бинобарин, металларда кимёвий боғланишнинг ҳаракатчан тури (деярли локаллашмаган электронлар ҳосил қилаётган боғланиш) борлигини кўрамиз.

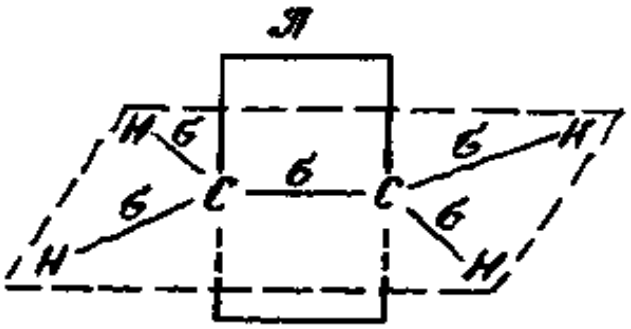
Якка боғланиш энергиялари (кЖ·моль$^{-1}$ ҳисобида)

—	*J*	Br	Cl	F	Se	S	O	As	P	N	Ge	Si	C	H
H	298,3	363	432	566	276	347	468	247	322	391	289	323	415	435
C	213	285	327	487	243	272	338	201	264	285	255	301	356	415
Si	234	310	391	582	561	226	368	—	—	335	297	226	301	323
Ge	213	276	342	477	481	544	665	—	—	256	188	297	255	289
N	—	289	193	272	—	481	201	—	200	160	256	335	285	391
P	184	264	319	490	—	—	340	—	209	200	—	—	301	322
As	180	243	317	464	—	—	331	180						
O	201	—	205	190	—	—	146							
S	—	213	255	326	—	226								
Se	—	—	243	285	172									
F	—	238	255	159										
Cl	209	217	243											
Br	180	193												
I	151													

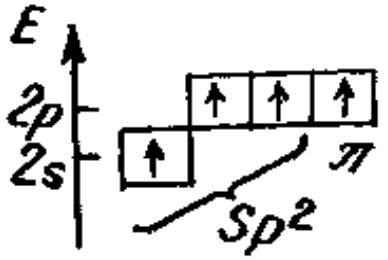
V.13. Якка, қўш ва каррали боғланишлар

Ўзаро бирикувчи атомлар орасида битта валент чизиқ билан тасвирланадиган якка боғланиш ҳосил бўлганида, электрон булутлар ўша атомларнинг ядро марказлариаро энг яқин тўғри чизиқ бўйилаб бир-бирини қоплаша, бундай турни σ (с и г м а -боғланиш деб аталади. Масалан, метанда тўртта сигма боғланиш бор. Бу боғланишлар бир-бирига нисбатан 109°28 бурчак ҳосил қилади. σ-боғланиш ҳосил бўлишида углероднинг тўртта гибрид орбиталлари ва ҳар қайси водород атомининг биттадан s-электронли орбитали иштирок этади. Молекулалардаги ядроларнинг марказларини бирлаштирувчи чизиқ устида жойлашадиган σ-боғланишлардан ташқари, электрон булутлар бир-бирини ядролараро чизиққа тик йўналишда ҳам қоплай олади. Масалан, этилен молекуласида бешта σ-боғланишдан ташқари яна битта янги хил боғланиш мавжуд; этиленда 5 та σ-боғланиш ҳосил бўлгандан кейин ҳар қайси углерод атомида биттадан жуфтланмаган электрон қолади. Улар ўзаро σ-боғланиш ҳосил қила олмайди, чунки бу Паули принципига зид келади. Шунинг учун бу электронлар σ-боғланишлар чизиғи (молекула

ўқи) дан ташқарида ўз электрон булутларини қоплайди. Бундай боғланиш π-боғланиш деб аталади:

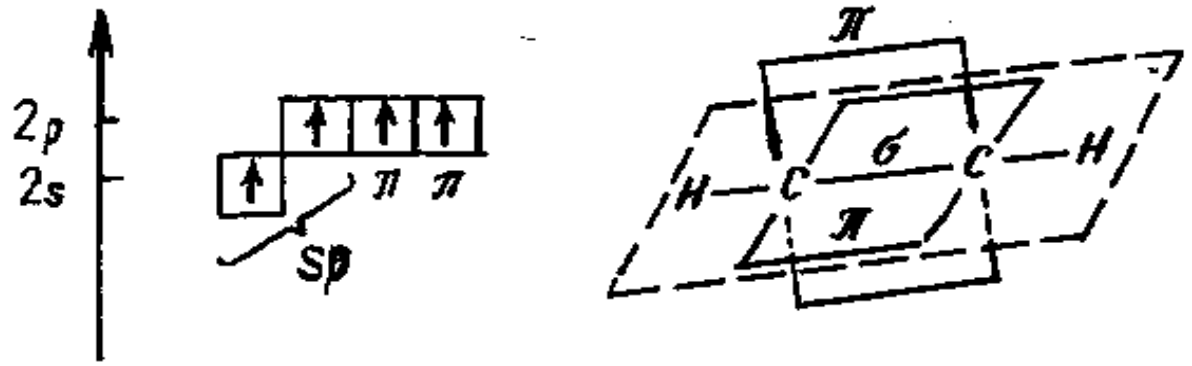


Этилен молекуласи иккита углерод ва тўртта водород атомларидан ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин: иккала углерод атомларининг битта 2*s*-ва иккита 2*p*-орбиталлари sp^2-гибрид орбиталлар ҳосил қилади; ҳар қайси углерод атомида биттадан гибридланмаган «соф» *p*-орбиталь қолади. Бир углерод атомининг sp^2-гибридланган орбитали иккинчи углерод атомидаги битта sp^2-гибридланган орбиталини қоплаб ўзаро битта σ-боғ ҳосил қилади; қолган тўртта sp^2-гибрид орбиталларга тўртта водород атоми келиб бирикади. Углерод атомларида гибридланмай қолган «соф» *p*-орбиталлар σ-боғланиш жойлашган текисликка перпендикуляр текисликда бир-бирини қоплаб π - боғланиш ҳосил қилади.

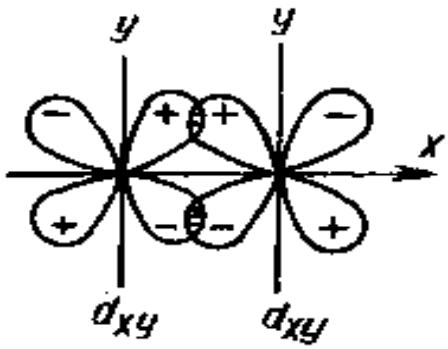


V.5-расм. Углерод атомида sp^2-гибридланиш ва π-боғ ҳосил бўлиши (этилен молекуласи мисолида).

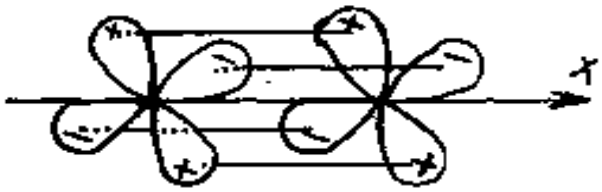
Ацетилен молекуласи ҳосил бўлганда иккала углерод атомида *sp*-гибридланиш содир бўлиб, ҳар қайси углерод атомида иккитадан «соф» *p*-орбиталлар гибридланмай қолади. Улар ўзаро тик текисликда иккита π-боғланиш ҳосил қилади.



V.6-расм. Углерод атомида sp^2-гибридланиш ва иккита π-боғ ҳосил бўлиши (ацетилен молекуласи мисолида).



V.7-расм. d_{xy}-орбиталлар иштирокида π-боғ ҳосил бўлиш схемаси.



V.8-расм. *d*-орбиталлар иштирокида δ-боғ ҳосил бўлиш схемаси.

σ -боғланиш атомлар орасидаги энг яқин масофа бўйилаб ҳосил бўлганлиги сабабли, у барқарор бўлади. Шунинг учун барча оддий боғланиш σ-боғланишдан иборатдир, қўш боғланишларнинг ҳам албатта биттаси σ-боғланишдир. π-боғланиш бирмунча заиф бўлади; қўш боғланиш якка боғланишга ўттанида π-боғланиш узилади. Азот молекуласида уч каррали боғланиш мавжуд. Улардан биттаси σ-боғланиш бўлиб, иккитаси π-боғланишдир. Молекулада марказий ўринга жойлашган атом ўз атрофида бошқа атомларнинг бир нечтасини ушлаб туради: улар билан якка ёки каррали боғланиш ҳосил қилиш мумкин. Масалан, CF_4 да биз тўртта σ-боғланиш борлигини кўрамиз: CO_2 да эса фақат иккита σ-боғланиш бор; қолган иккитаси π-боғланишдир. V. 7-расмда d_{xy}-орбиталнинг иштироки билан ҳосил бўлган π-боғланиш схемаси кўрсатилган.

σ-ва π-боғланишдан ташқари яна δ (дельта)-боғланиш ҳам мавжуд. Бу хил боғланиш оралиқ элемент атомларида бўлган *d*-электрон булутининг ўзаро қопланиши натижасида ҳосил бўлади. Дельта боғланиш комплексларда, тузларнинг кристаллгидратларида учрайди. Масалан, органик кислоталарнинг мис тузлари гидратларининг димер эканлигини талқин қилиш учун иккита Cu атоми ўзаро δ-боғланиш орқали боғланади деб тахмин қилинади. V. 8-расмда d-орбиталлар орасида ҳосил бўладиган δ-боғланиш схемаси келтирилган.

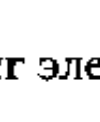
V.14. Донор—акцептор боғланиш

Ковалент боғлар ҳосил қилувчи электронларнинг бири дастлаб бир атомда, иккинчиси бошқа атомда бўлиши шарт эмас, бу жуфтлар боғланиш ҳосил бўлишидан аввал, ўзаро бирикувчи атомларнинг фақат бирида бўлиб, иккинчи

атомда бўш орбиталлар мавжуд бўлса, ковалент боғланишнинг яна бир тури — *координацион* ёки *донор-акцептор* боғланиш ҳосил бўлади. Боғ ҳосил қилиш учун ўзнинг электрон жуфтини берадиган атом ёки ион *донор*, бу электрон жуфтни ўзининг бўш орбиталига қабул қиладиган атом ёки ион *акцептор* деб аталади. Водород хлорид билан аммиакнинг ўзаро бирикиши натижасида аммоний хлорид ҳосил бўлиши донор-акцептор боғланишга мисол бўлади:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Бу реакцияни ионли кўринишда ёзайлик: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$.

Аммиакнинг электрон формуласи  дан кўрамизки, азот

атомида боғ ҳосил қилишда банд қилинмаган бир жуфт электрон мавжуд. Водород ионида 1s-орбитал электронсиз қолган. NH_3 билан H^+ ўзаро етарли даражада яқинлашганида азотнинг икки электронли булути водород ионининг тортиш — азот ва водород атоми атрофида тўртта боғловчи жуфт электронли сферасини қоплайди; бу бир жуфт электрон азот ва водород атоми учун умумий бўлиб қолади ва азот атоми атрофида тўртта боғловчи жуфт электронли аммоний иони ҳосил бўлади:



Аммоний иони NH_4^+ таркибидаги тўрттала N:H боғланиш бир хил қувватга эга ва бир-биридан фарқ қилмайди.

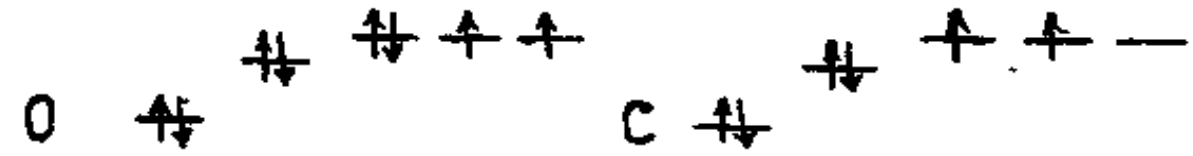
Координацион боғланишнинг юқорида баён этилган тарзда ҳосил бўлиши *донор-акцептор механизм* деб ҳам аталади. Бу механизмдан айрим моддаларнинг тузилишини тушунтиришда фойдаланилади. Донор-акцептор боғланиш икки хил молекула орасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, аммиак билан бор фторид орасида донор—акцептор боғланишни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N:BF_3$$

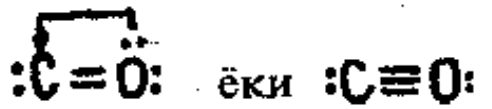
Бу ерда NH_3 даги азот электрон жуфт донори бўлиб, BF_3 даги бор эса бу электрон жуфт учун акцептордир.

СО молекуласи. СО молекуласида, худди азот молекуласидаги каби, уч каррали боғланиш мавжуд. Бу боғла-

нишлардан иккитаси — кислород ва углерод атомларидаги якка-якка электронларнинг жуфтлашиши натижасида, учинчи боғланиш эса донор-акцептор механизми бўйича (углероднинг бўш 2p-орбитали ва кислороднинг бир жуфт электрони ҳисобига) ҳосил бўлган, чунки кислород атомининг электрон конфигурацияси $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ дан углерод атоминики $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ дан иборат; уларнинг схематик кўриниши қуйидагича:



Бу схемадан кўриниб турибдики, кислород атомининг 2*p*-поғоначасида иккита жуфтлашмаган ва битта жуфт электронлар мавжуд; углероднинг 2*p*-поғоначасида эса битта бўш орбитал ва иккита жуфтлашмаган электрон бор. Кислород атоми билан углерод атоми реакцияга киришиб углерод (II)-оксид молекуласини ҳосил қилаётган вақтда углерод атомининг иккита тоқ электрони кислороднинг иккита тоқ электрони билан жуфтлашади, кислород 2*p*-орбиталдаги бир жуфт электронлар углерод атомидаги бўш 2*p*-орбиталига донор—акцептор механизмига мувофиқ келиб жойлашади. Натижада углерод ва кислород атоми орасида уч каррали боғланиш ҳосил бўлади. Шунинг учун бу молекулани схематик равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Агар CO молекуласи формуласини азот молекуласи формуласи билан таққосласак, уларда электронлар сони бир-бирига тенглигини кўрамиз:

:N⁝⁝N: ва :C⁝⁝O:

Улар ўзаро *изо-электрон* молекулалардир.

Агар CO нинг тузилиши ҳақиқатдан ҳам N_2 нинг тузилишига ўхшаса, бу иккала модда хоссаларида ўхшашлик бўлиши керак. Қуйидаги келтирилган жадвалда CO билан N_2 нинг физик хоссалари таққосланган:

V. 5-жадвал

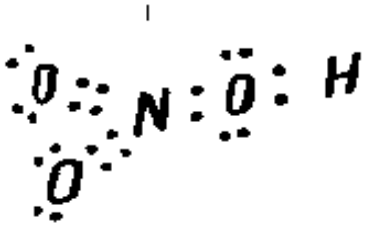
Хоссалари	CO	N_2
Моляр массаси, моль$^{-1}$	28	28
Ионланиш энергияси, эВ	13,1	15,6
Боғланиш тартиби	3	3
Боғланиш энергияси, кЖ·моль$^{-1}$	1067	940
Ядролараро масофа, нм	0,113	0,11
Суюқланиш температураси, °С	—207,2	—210,2
Қайнаш температураси, °С	—190,2	—195,2
Суюқ ҳолатдаги зичлиги, г·см$^{-3}$	0,793	0,796
Электронлар сони	14	14

Бу иккала модда физик хоссаларининг бир-бирига ўхшашлиги ҳар иккала моддада ҳам уч каррали ковалент боғланиш борлигига ва улар ўзаро изо-электрон моддалар эканлигига ишонч ҳосил қилади.

Датив боғланиш. Агар донор-акцептор боғланиш жуфт *d*-электронлар ҳисобига амалга ошса, бундай боғланишни датив боғланиш дейилади. Кўпчилик бирикмаларда *d*-элементларнинг атоми акцептор вазифасини бажаради. Улар ўзига электрон жуфтни қабул қилади. Лекин *d*-элемент атоми турли комплекс бирикмаларда ўзидан бир неча жуфт электрон бериб π-донор вазифасини ҳам ўтай олади.

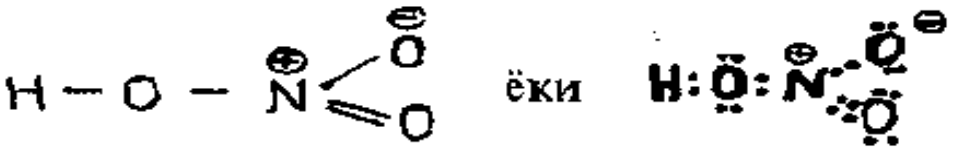
V.15. Делокаллашган π-боғланиш ҳақида тушунча

Агар нитрат-кислота формуласини Льюис назарияси асосида тасвирласак

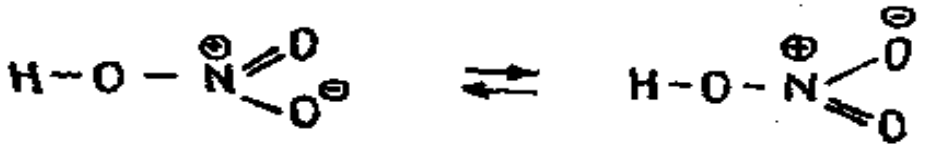


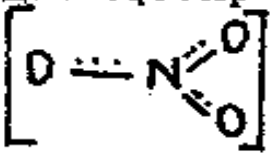
га эга бўламиз. Бу формулада азот атоми ўнта электрон билан қуршалиб қолади. Лекин октет назариясига мувофиқ азот атрофидаги электронлар сони саккизтадан ошмаслиги керак. Демак, агар октет назарияси тўғри бўлса,

нитрат кислотанинг тузилиш формуласини бу шаклда ёзиш мумкин эмас. Уни тўғрилаш учун 2 та кислород атомининг биттаси азот билан якка боғ орқали бириккан ва азотдан бир электронни олгандек бўлиши керак. У ҳолда HNO_3 нинг тузилиш формуласи:

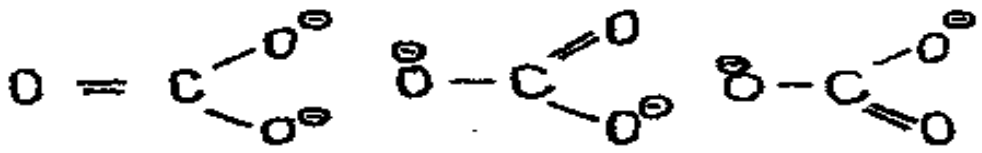


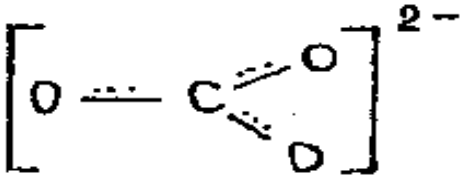
шаклини олади. Натижада тўртта ковалент ва битта ион боғланиш электрстатик тортишув ҳисобига юзага келади. Азотга бириккан иккала кислород атоми айнан бир хил, нима учун уларнинг бири азот билан оддий боғ орқали, иккинчиси эса қўшбоғ орқали бирикади деган савол туғилиши табиий. Буни изоҳлаш учун икки тузилиш ўртасида резонанс мавжуд дейишимиз керак. У ҳолда:



га эга бўламиз. Бу ерда битта боғланиш делокаллашади. Ҳозир нитрат кислота анионининг формуласи  кўринишидаги схема шаклида тасвирланади. Бу схемадаги ҳар қайси чизиқ битта тўлиқ боғланишга, пунктир чизиқлар қолган икки боғларнинг ҳамма боғлар орасида делокаллашганини англатади. Бу формулада ⎓ чизиқ бир боғдан ортиқ, лекин икки боғдан кам ҳолатни кўрсатади.

Тўрт марказли CO_3^{2-} ион қуйидаги учта формула билан ифодаланиши мумкин:

 уни



шаклида ифодалаш қабул қилинган. Бу системада π-электрон булут делокаллашганлиги учун С билан О атоми ўзаро $1\frac{1}{3}$ боғланиш орқали бириккандир.

V.16. Водород боғланиш

Юқорида кўриб ўтилган ион, ковалент, металл, донор-акцептор каби боғланишлар кимёвий боғланишнинг асосий тури ҳисобланади. Атом ва молекулалар орасида бу хил боғланишлардан ташқари яна иккинчи даражали боғланиш хили — водород боғланиш ҳамда молекулалараро тортишиш кучлари (Вандер—Вальс кучлари) ҳам мавжуд. Ориентацион, дисперсион ва индукцион кучлар ҳам шулар жумласига киради. Д. И. Менделеев даврий системасидаги V, VI ва VII группа металлмасларнинг водородли бирикма (гидрид)ларининг қайнаш температурасини ўрганиш натижасида назария билан тажриба орасида номувофиқлик топилди. Чунончи HF, H_2O ва NH_3 нинг қайнаш температураси кутилгандан юқорироқ бўлиб чиқди. H_2O нинг қайнаш температураси H_2S нинг қайнаш температурасидан пастроқ бўлиши керак эди, чунки моддаларнинг қайнаш температураси уларнинг молекуляр массасига пропорционаллиги жуда кўп ҳолларда кузатилади. Шунингдек, HF нинг қайнаш температураси HCl никидан, NH_3 ники эса PH_3 никидан паст бўлиши лозим эди. Лекин тажриба бунинг тескарисини кўрсатди. Бунинг сабабини водород боғланиш назарияси билан изоҳлаш мумкин. Чунки водород боғланиш борлиги туфайли HF, H_2O, NH_3 моддаларининг молекулалари ўзаро тортишиб йириклашган, яъни $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(NH_3)_n$ ҳолатида бўлади. Шунга кўра водород фторид, сув ва аммиакнинг қайнаш температураси юқоридир.

Водород боғланишнинг асосий моҳияти шундан иборатки, бирор модда молекуласида фтор, кислород, азот каби электрманфий элементларнинг атомлари билан бириккан бир валентли водород атоми яна бошқа фтор, кислород ва азот атомлари билан кучсиз боғланиш хусусиятига эга. Буни қуйидаги мисоллардан осон тушуниш мумкин. Масалан, HF да H атоми электрони фтор атоми томон силжигани туфайли у шартли равишда мусбат зарядга эга бўлиб қолади, яъни водород иони ҳосил бўлади дейиш мумкин.

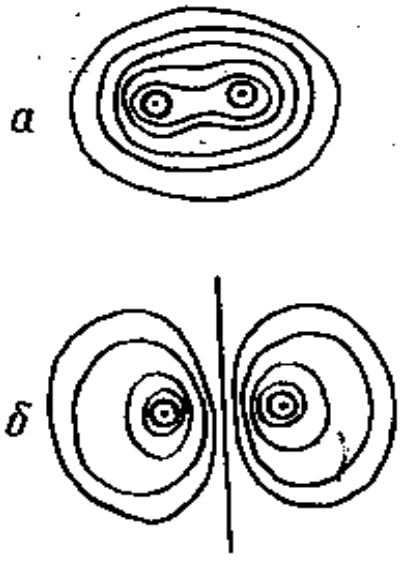
Бошқа фтор ёки кислород атомининг жуфт электронлари водород ионини ўзига тортади, натижада водород

атоми икки томондан боғланиб қолади: H—F...H—F, умуман $(HFl)_n$; бу ерда n=2, 3, 4, 5, 6 бўлиши мумкин. Демак, *электрманфийлиги катта бўлган элемент атоми билан бошқа молекуладаги водород атоми орасида вужудга келадиган иккинчи даражали кимёвий боғланиш водород боғланиш деб юритилади.* Лекин бу боғланишнинг энергияси унчалик катта эмас. У 8—42 кЖ·моль$^{-1}$ ни ташкил қилади. Молекулалараро тортишиш кучларининг мустаҳкамлилиги эса 0,1—8,4 кЖ·моль$^{-1}$ атрофида бўлади.

V.17. Валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар усули

Водород молекуласининг ҳосил бўлишини квант-механика асосида тушунтириш учун В. Гейтлер билан Ф. Лондон 1927 йилда таклиф қилган ва Л. Полинг ривожлантирган валент боғланишлар назариясидан фойдаланилади. Бу назарияга мувофиқ кимёвий боғланиш ҳосил бўлиши учун қуйидаги шартлар бажарилиши керак.

1. Ўзаро бирикувчи атомларда электронларнинг спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши керак, чунки *антипараллел спинли икки электрон бир-бирига яқинлашганда, уларнинг электрон булути бир-бирини қоплайди:* натижада *шу икки электрон бир-бири билан жуфтлашади.*

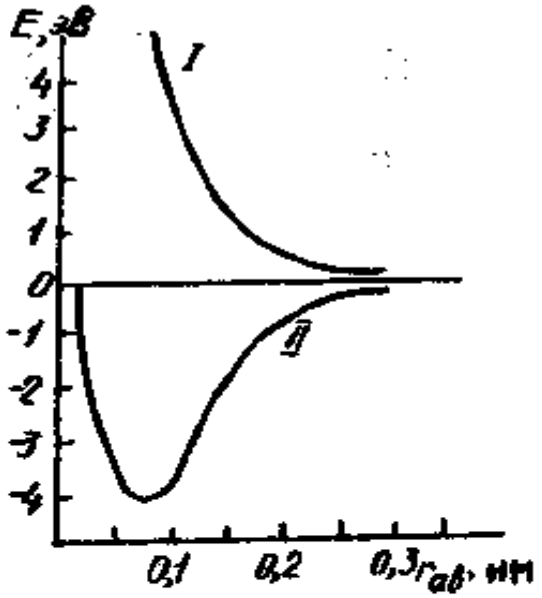


V.9-расм. Симметрик (а) ва антисимметрик (б) қоплашиш натижасида ядролар оралиғида электрон булути зичлигининг ортиши ва йўқолиши.

Қарама-қарши спинга эга бўлган икки электрон икки ядро атрофида ҳаракатланганида *ядролараро фазода электрон булутларнинг зичлиги бирмунча ортади.* Икки ядро орасида катта манфий зарядли соҳа вужудга келади ва у мусбат зарядли ядроларни ўзига тортиб уларни жипслаштиради. Натижада заррачалар орасида кимёвий боғланиш ҳосил бўлади. Аксинча, электронларнинг спини ўзаро параллел бўлса, икки атом орасидаги соҳада электрон булутнинг зичлиги ҳатто нолга қадар камаяди ва кимёвий боғланиш ҳосил бўлмайди, чунки бу ҳолда атомлар орасида ўзаро итарилиш кучи устун туради (V. 9-расм).

Масалан, водород молекуласида иккита ядро ва иккита электрон бор.

Улар орасида қуйидаги ўзаро таъсир бор: ядролар ва электронлар бир-биридан қочади. Лекин электронлар билан ядролар орасида ўзаро тортилиш кучи ҳосил бўлади; ҳар қайси электронни икки ядро тортади ва ҳар бир ядрони иккита электрон тортади.



V.10-расм. Водород молекуласида потенциал энергиянинг ядролар оралиғидаги масофага қараб ўзгариши: I—итарилиш (антисимметрик ҳолат) ва II—тортишиш энергияси (симметрик ҳолат).

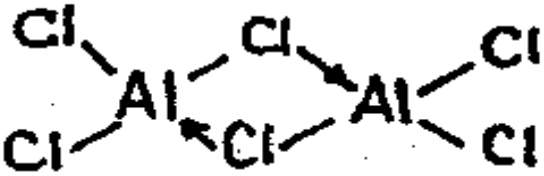
Антипараллел спинли иккита Н атоми бир-бирига яқинлашиб, атомлараро масофа r_0=0,074 нм га етганда системанинг потенциал энергияси минимал қийматга эга бўлиб, 4,48 эВ га ёки 434,8 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг бўлади. Демак, H_2 да боғ узунлиги r_0=0,074 нм ва боғ энергияси 4,48 эВ дир. Атомлардан молекула ҳосил бўлишида энергия ўзгариши билан бир вақтда ядролар оралиғида электрон булутларнинг зичлиги ҳам ўзгаради (V. 10-расм).

Агар водород молекуласи ҳосил бўлганда бир атомнинг электрон булутини иккинчи атомнинг булути қоплаганда эди, H_2 да ядролараро масофа 2·0,053 = 0,106 нм га тенг бўлар эди; электрон булутлар ўзаро қопланиши сабабли бу масофа қисқаради ва ҳақиқатда 0,074 нм га тенг бўлади. Агар бирикувчи атомлардаги электрон орбиталлари ўзаро бурчак ҳосил қилиб жойлашган бўлса, реакция натижасида ҳосил бўлган молекулада ҳам атомлар йўналувчан валентликлар намоён қилади. Валент боғланиш ҳосил бўлишида айни атомларнинг гибридланган орбиталлари ҳам иштирок этади.

2. Ҳосил бўлган янги электрон жуфт умумий бўлади, боғ ҳосил қилишда қатнашган атомларнинг қолган электронлари билан биргаликда электронлар билан тўлган (I давр элементлар атомлари учун дублет, қолган давр элементлар атомлари учун, асосан октет) қобиқ ҳосил қилинганда барқарор электрон конфигурация ҳосил бўлади. Агар боғланаётган атомнинг бўш электрон қобиқчаси (масалан, валент қобиқчасида электронлари бўлмаган *d*-ёки *f*-қобиқчалар) бўлганда октет конфигурация ўрнига 10 та

ёки ундан кўпроқ электронли валент қобиқ ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, PF_5 молекуласи (фосфор атоми атрофида 10 та электрон бор) яна HF билан бирикиб PF_5 га нисбатан барқарор бўлган H $[PF_6]$ (12 та электронли қобиқ) комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бундай турдаги молекулалар ацидокомплексларда кўпроқ кузатилади. PF_5 дан кўра PF_6^- молекуляр анионда фосфорнинг симметрияси юқорироқ бўлган майдон куршовида барқарорлиги ортади, системанинг энергияси пасаяди.

Аксинча, валент қобиқчалардаги орбиталлар сонига қараганда жуфт электронлар сони кам бўлса (масалан, алюминий атомида $3s$-, $3p_x$-, $3p_y$- ва $3p_z$- орбиталларда фақат учтагина электронларга эга), унда валент қобиғини барқарор ҳолатга келтириш учун бундай қобиқчаларда акцепторлик вазифасини бажараоладиган вазият мавжуд бўлади. $AlCl_3$ буғ ҳолатида димер тузилишга эга:



Иккита алюминий атомлари (марказий атом) орасидаги иккита хлор атомларининг жуфт электронлари (тақсимланмаган электрон жуфтлар) дан бири алюминийнинг бўш қобиқчасига «узатилади», димернинг барқарорлиги мономерникидан каттароқ, яъни биринчи шартга кўра хлорнинг тақсимланмаган электрон жуфти икки ядро орасида б о ғ л о в ч и (иккита марказий атомлар орасида кўприк ҳосил қилувчи атом) электрон жуфти хоссасига эга бўлади.

3. Валент қобиғида тоқ электронлар сони биттадан ортиқ бўлса, бу атомнинг ҳосил қиладиган боғлар сони ҳам кўп бўлади. Икки атом орасида фақат битта сигма симметрияли боғ ҳосил бўлади, атомнинг қолган электронлари айни атомлар орасида π-боғ ҳосил қилади ёки бошқа атомлар билан σ-боғ ҳосил қилиши мумкин. Баъзан жуфтлашмаган (тоқ) электронлар ҳаммаси ҳам боғловчи жуфт ҳолатга ўтмай қолиши мумкин. Масалан, кўпгина молекулалар (ClO_2, NO, NO_2 ва бошқалар) ўзида жуфтлашмаган электрон тутиши маълум, бундай радикал молекулалар тоқ электронлари ҳисобига турли жараёнларда актив қатнашади.

Умуман айтганда, валент боғланиш услуби молекуладаги атомлар ўз ҳолатларини сақлаб қолган ҳолда фақат молекуланинг кўп электронли тўлқин функциясини ту-

зишда қатнашишини таъкидлайди. Бу ҳолат электронлар жуфтлашган ҳолда мумкин қадар кўпроқ ядролар орасида бўлиши системанинг энергиясини камайишига олиб келишини, бу эса молекула ҳосил бўлишининг асосий сабаби эканлигини таъкидлайди.

Валент боғланиш методи, электрон орбиталарнинг гибридланиши ҳақидаги ғояларга асосланиб моддаларнинг тузилиши, молекулаларда валентликларнинг йўналиши ва кўпгина моддаларнинг молекуляр геометриясини изоҳлаб берди. Лекин баъзи моддаларнинг тузилишини бу назария асосида изоҳлашда катта қийинчиликларга дуч келинди. Баъзи моддаларда электрон жуфтлар ёрдамисиз боғланиш ҳосил бўлиши аниқланади. Чунончи XIX асрнинг охирида Томсон водородни электронлар билан бомбардимон қилиш натижасида ҳосил бўлган молекуляр водород иони H_2^+ таркибида фақат биргина электрон бор. Бу заррачада ядролараро масофа 0,106 нм, унинг боғланиш энергияси 256 кЖ. моль$^{-1}$. Бинобарин, H_2^+ анча барқарор заррачадир. Биз бу фактга асосланиб **икки ядро бир-бири билан биргина электрон орқали боғлана олади, бинобарин, бир электронли боғланиш амалга ошиши мумкин** деб хулоса чиқара оламиз. Текширишлардан маълумки, фақат таркибида тоқ электрони бўлган молекулалар магнитга тортилади. Кислород қаттиқ ҳолатда магнитга тортилади. Ваҳоланки, кислороднинг валент боғланиш назариясига асосланиб тузилган электрон формуласи асосида унинг молекуласида тоқ электронлар мавжуд эканлигини кўрсатмайди, яъни валент боғланишлар методи кислороднинг магнит хоссаларини изоҳлай олмайди. Эркин радикаллар таркибида ҳам жуфтлашмаган электронлар бўлади. Бензол ва бошқа ароматик бирикмаларнинг тузилишини ҳам валент боғланишлар назарияси асосида талқин қилиб бўлмайди.

Бу ҳодисаларни тушунтириш учун молекуляр орбиталлар (МО) назариясидан фойдаланилади. Хунд ва Малликен бу назариянинг асосчилари ҳисобланади. МО назариясини яратишда атомнинг электрон тузилиши ҳақидаги квант-механик тасаввурларни молекула тузилиши учун ҳам қўллаш зарур деб топилди. Фарқи шундаки, атом бир марказли (бир ядроли) система бўлса, молекула кўп марказли системадир. Демак, бу назарияга кўра ҳар қайси электрон молекуладаги барча ядро ва кўп марказли орбиталар таъсирида бўлиши эътиборга олинади.

МО методининг бир неча вариантлари бор. Атом орбиталларининг чизиқли комбинация (АОЧК) усули энг кўп

қўлланиладиган вариантлардан биридир. Бу методда бир электроннинг молекуляр тўлқин функцияси ўша молекулани ташкил этувчи барча атомлардаги электронларнинг тўлқин функцияларидан келиб чиқадиган чизиқли комбинация, яъни молекуляр орбиталларни тасвирловчи функциялар — молекулани ташкил этган атомларнинг тўлқин функциялари — молекулани ташкил этган атомларнинг тўлқин функцияларини бир-бирига қўшиш ва бир-биридан айириш натижасида топилади. Агар биз таркибида битта электрон ва иккита ядро бўлган молекулани назарда тутсак, айни системада электрон ҳаракатини иккита функция билан ифодалаш мумкин бўлади; улардан бири:

$$\Psi_1=C_1\psi_a+C_2\psi_в \qquad (V.2)$$

ва иккинчиси:

$$\Psi_2=C_3\psi_a-C_4\psi_в \qquad (V.3)$$

бу ерда, C_1, C_2, C_3, C_4 — коэффициентлар, ψ_a ва $\psi_в$ — айни электроннинг биринчи ва иккинчи ядрога оид функциялари. Функция Ψ_1 — симметрик функция, Ψ_2 эса *антисимметрик функция* деб аталади.

Фараз қилайлик, барча коэффициентларнинг ҳар бири 1 га тенг бўлсин. У ҳолда МО лар учун қуйидаги икки тенгламага эга бўламиз:

$$\Psi_{бог}=\psi_a+\psi_в \qquad \Psi_{бўш}=\psi_a-\psi_в \qquad (V.4)$$

бу ерда Ψ_a ва $\Psi_в$ — ўзаро бирикувчи заррачаларнинг атом орбиталлари функциялари.

Электроннинг бирор нуқтада мавжуд бўлиш эҳтимоллиги тўлқин функциянинг квадрати $|\Psi|^2$ га пропорционал бўлганлиги сабабли:

$$|\Psi_{бог.}|^2=\left(\psi_a+\psi_в\right)^2=\psi_a^2+2\psi_a\psi_в+\psi_в^2$$
$$|\Psi_{бўшаш.}|^2=\left(\psi_a-\psi_в\right)^2=\psi_a^2-2\psi_a\psi_в+\psi_в^2 \qquad (V.5)$$

ни ёза оламиз.

Бу ифодаларда иккинчи ҳадлар ($2\psi_a\psi_в$ ва $-2\psi_a\psi_в$) атом орбиталларининг бир-бирини мусбат ва манфий қоплаш ҳолатини акс эттиради. Биринчи ҳолда $2\psi_a\psi_в$ лар қўшилади, бунинг натижасида *боғловчи молекуляр орбитал* (БМО) лар ҳосил бўлади:, иккинчи ҳолда — $2\psi_a\psi_в$ айириб ташланади; натижада бўшаштирувчи молекуляр орбитал

(БУМО) келиб чиқади. Бу ерда яна учинчи ҳол бўлиши мумкин. Унда дастлабки атом орбиталлари бир-бирига симметриялари мос келмайдиган бўлса улар ўзаро қўшилмайди ҳам, бир-биридан олинмайди ҳам; бундай ҳолда боғламайдиган орбитал вужудга келади. Дастлабки атом орбиталининг энергияси ўзгармай қолади. Бундай орбиталлар боғламовчи молекуляр орбиталлар деб юритилади.

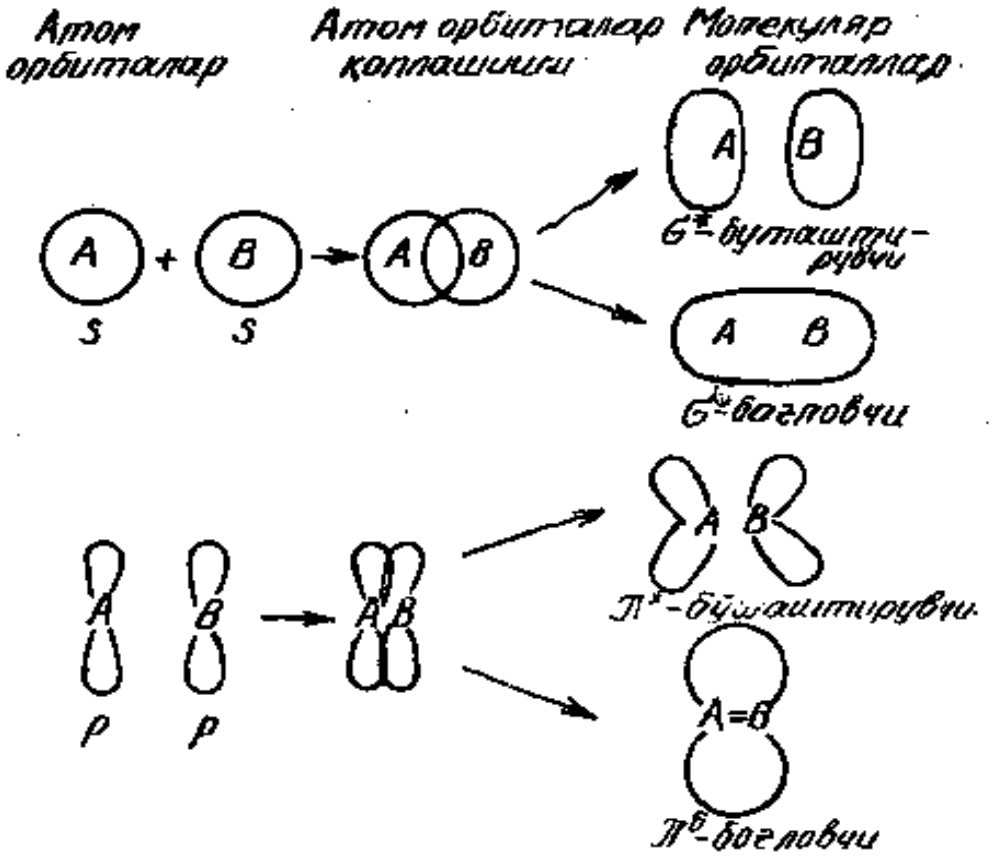
Боғловчи орбиталларнинг энергияси дастлабки атом орбиталлари энергиясидан кичик бўлади. Бўшаштирувчи орбиталлар энергиялари аксинча, дастлабки атомларнинг орбиталлар энергиясидан юқори бўлади. Молекулалар таркибидаги битта бўшаштирувчи орбитал битта боғловчи орбиталнинг таъсирини йўқ қилиб юборади.

Умумий хулоса: *антисимметрик функция билан ифодаланадиган орбиталлар кимёвий боғланишни вужудга келтирмайди, балки молекулани беқарор қилади. Шунинг учун, бундай орбиталлар бўшаштирувчи орбиталлар деб аталади.* Бундай молекуляр орбиталда 2 та ядро оралиғида электронларнинг зичлиги нолга интилади; бундай орбиталлардаги электронлар молекула турғунлигини камайтиради.

Агар электрон ҳолати симметрик функция билан ифодаланса, электрон булути ядролар орасидаги жойда зич ҳолатни эгаллайди; бунинг натижасида ядролар бир-бирига тортилади ва бу ҳолат уларнинг ўзаро бирикишини ифодалайди.

БМО нинг ҳосил бўлиши ядролар оралиғидаги электрон булутнинг зичлигини орттириб, бир хил зарядли заррача — ядроларнинг бир-биридан итарилишини кучсизлантириб, кимёвий боғланишни кучайтиради.

Молекуланинг барқарор ёки беқарор бўлиши унинг таркибидаги боғловчи ва бўшаштирувчи электронларнинг нисбий миқдорига боғлиқ бўлади. Масалан, агар системада иккита электрон тутган битта БЎМО ҳосил бўлса, у худди шунча электрон тутган битта БМО нинг таъсирини йўқ этади. МО методида молекула таркибидаги электронларнинг ўзаро таъсири эътиборга олинмайди. Атомда ҳар қайси электрон *s*-, *p*-, *d*- ва *f*-ҳарфлар билан ишораланадиган атом орбиталлар билан характерланғани каби молекулада ҳар қайси электрон ўзига хос МО лар билан тавсифланади. МО лар σ, π, δ ва φ-ҳарфлар билан белгиланади. Атомлаги электрон энергияси фақат n ва l га боғлиқ бўлиб, магнит квант сонга боғлиқ эмас. МО даги электроннинг энергияси айни орбиталнинг йўналишига, яъни магнит



V.11-расм. *s*- ва *p*-орбиталлар иштирокида боғловчи ($\sigma^б$, $\pi^б$) ва бўшаштирувчи (σ^*, π^*) молекуляр орбиталларнинг ҳосил бўлиши.

квант сонига ҳам боғлиқ. Чунки молекулада ядроларни бир-бири билан боғлаб турган йўналиш (биз уни молекула ўқи деб қабул қиламиз) бошқа барча йўналишлардан фарқ қилади. Молекулада электроннинг ҳаракат миқдор моменти проекциясининг атом ядроларини бирлаштирувчи ўққа нисбатан катталигини тавсифлаш учун худди магнит квант сон m га ўхшаш — молекуляр квант сон λ киритилган. λ =0 бўлса, уни σ — ҳолат дейилади; бу ҳолатни қабул қиладиган электронларнинг максимал сони 2 га тенг. λ=±1 бўлганида, π ҳолатга эга бўламиз; бундай ҳолатда кўпи билан 4 электрон бўла олади.

МО ларнинг электронлар билан тўлиб бориши ҳам худди атом орбиталлардаги каби Паули принципига ва Хунд қоидасига бўйсунади. МО лар методида боғланишни тавсифлаш учун «боғланиш тартиби» деган тушунча киритилган. **Боғловчи орбиталлардаги электронлар сонидан бўшаштирувчи орбиталлардаги электронлар сонини айириб ташлаб, натижани иккига бўлсак боғланиш тартиби (БТ)** келиб чиқади, V. 11 расмда боғловчи $\sigma_s^б, \pi_s^б$ ва бўшаштирувчи σ_s^*, π_s^* — молекуляр орбиталларнинг ҳосил бўлиш схемаси келтирилган. Расмдан кўринишича орбиталларнинг ўзаро қопланувчи қисмлари бир хил ишорали тўлқин функ-

цияга эга бўлса, мусбат қопланиш содир бўлади ва атом орбиталлар бир-бирига қўшилади (БМО). Агар атом орбиталларнинг ўзаро қопланувчи қисмлари қарама-қарши ишорали тўлқин функцияларга эга бўлса, унда манфий қопланиш содир бўлиб, орбиталлар тўлқин функциялари бир-биридан айириб ташланади (БЎМО). *N та атом орбиталдан N та молекуляр орбитал ҳосил бўлиши табиийдир.*

Молекуляр орбиталларни конкрет молекулалар мисолида кўриб чиқамиз.

Водороднинг молекуляр иони H_2^+ нинг ҳосил бўлиши. Водород атоми водород иони билан бирикканда H_2^+ ҳосил бўлади:

$$H+H^+ \rightarrow H_2^+$$

Водороднинг 1*s* — орбиталидан ҳосил бўлган МОни σ^6 (1*s*) шаклида ишораласак:

$$H(1s)+H^+ \rightarrow H_2^+\left[\sigma^6(1s)\right]+256\ кЖ$$

Демак, водород атомининг 1s- орбиталидан битта БМО ҳосил бўлади. Бу ҳолда $\lambda=0$ бўлганидан σ- ҳолат вужудга келади. Шундай қилиб, H_2^+ нинг асосий ҳолати σ^6 ҳолатидир. Молекуляр ионнинг электрон конфигурацияси $H_2^+\{1\sigma_s^6\}^1$ ва боғланиш тартиби $БТ=\frac{1-0}{2}=0{,}5$ бўлади. МО назариясининг постулатларидан бири — *БТ≠0 бўлса, бундай заррача мавжуд бўлади* деб таъкидлайди.



V.12-расм. Водород молекуласида молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммаси.

Водород молекуласининг ҳосил бўлиши. Иккита водород атоми ўзаро бирикиб H_2ни ҳосил қилганида иккала атомнинг 1s-орбиталларидан иккита МО келиб чиқади: буни схематик равишда V. 12. расмдагича кўрсатиш мумкин.

Бу орбиталларнинг бири-боғловчи (φ_1) ва иккинчиси бўшаштирувчи (φ_2) орбиталлар бўлиб, H_2 ҳосил бўлганида иккала атомнинг 1s-электронлари БМОга жойлашади:

$$2H(1s^1) \rightarrow H_2\left[\sigma^6(1s^2)\right]+435\ кЖ.$$

Водород молекуласидаги иккита МО БМО σ (1*s*) ва БЎМО σ* (1*s*) фақат битта кимёвий боғланишга мос келади, шунинг учун r_0=0,074 нм ва боғланиш тартиби 1 га тенг. Формуласи H_2: $\left(1\sigma_s^6\right)^2$ бўлади.

Энди гелийнинг молекуляр иони He_2^+ **нинг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.** He_2^+ **иони ҳосил бўлганида учта 1s-электрон иштирок этади; улардан иккитаси БМО [$\sigma_6(1s)$] га ўрнашади, учинчи электрон эса БЎМО [$\sigma^*(1s)$] га жойлашади.**

$$He\ (1s^2)+He^+(1s^1)\rightarrow He_2^+\ [\sigma^6(1s)^2]\sigma^*(1s)^1]\ \text{ёки}\ \left[\left(1\sigma^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^1\right]$$

Демак, He_2^+ **да битта БМО га иккита электрон, битта БЎМО га (белгиси —*) битта электрон жойлашганлиги сабабли** He_2^+ **иони ҳақиқатан мавжуддир.**

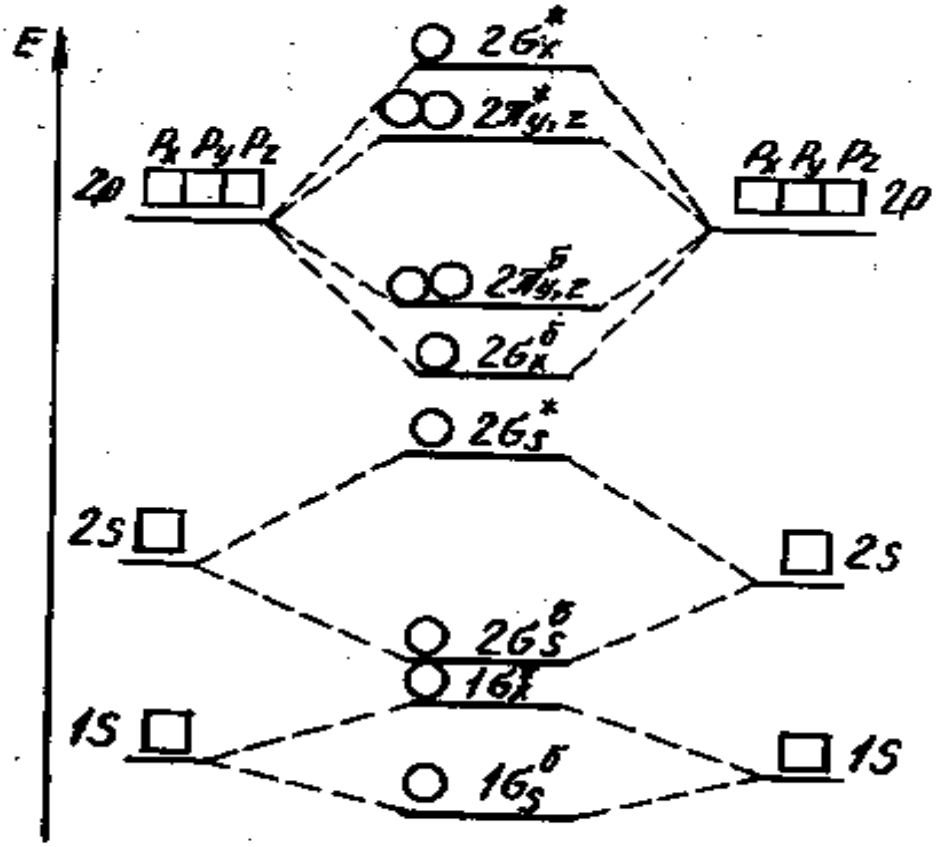
He_2^+ **да боғланиш узунлиги 0,108 нм, боғланиш энергияси 23,6 кЖ·моль$^{-1}$, боғланиш тартиби 0,5.**

He_2 молекуласида эса 2 та боғловчи ва иккита бўшаштирувчи электронлар бўлиши керак:

$$He\ (1s^2)+He\ (1s^2)\rightarrow He\ [\sigma^6(1s)^2]\ [\sigma^*(1s)^2\ \text{ёки}\ \left(1\sigma_s^6\right)^2\left(\sigma_s^*\right)^2\ ]$$

Икки боғловчи электроннинг таъсирини икки бўшаштирувчи электрон йўқ қилиб юбориш сабабли, He_2 молекуласи мавжуд эмас.

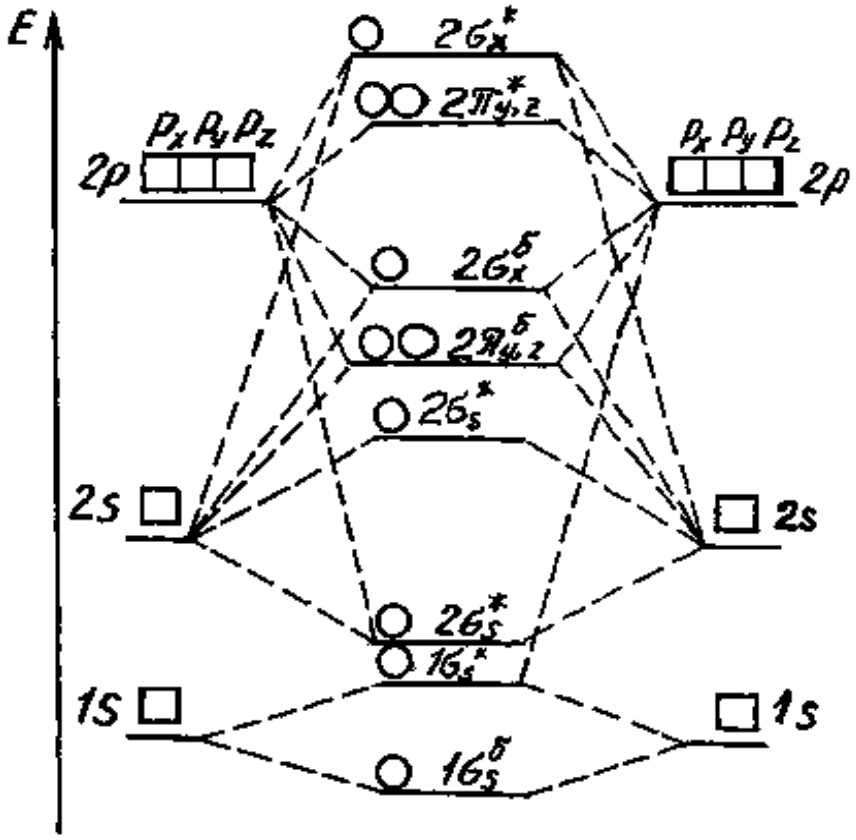
Энди даврий системанинг II давр элементлари ҳосил қиладиган молекулаларни кўриб чиқайлик. Бу элементларда атомнинг биринчи қобиғидаги электронлари кимёвий боғланиш ҳосил қилишда иштирок этмайди, биз уни He_2 молекуласи мисолида кўрдик. Атомлардаги *p*-электронларнинг магнит квант сонлари 0,±1 бўлганлиги сабабли бу электронлар молекулада σ- ва π- орбиталларга жойлашиши мумкин. Бу ерда ҳам энергиянинг минимумга интилиш қонунияти ўз кучини сақлаб қолади; молекулада орбиталлар энергиянинг ортиши тартибида электронлар билан тўлиб боради; бу тартиб қуйидаги қатор шаклида ифодаланади (агар 2*s*- ва 2*p*-орбиталларнинг энергиялари орасидаги айирма 1160 кЖ дан ортиқ бўлса):



V.13-расм. Иккинчи давр элементларидан ҳосил бўлган икки атомли бир хил ядроли молекулаларнинг соддалаштирилган энергетик диаграммаси.

$$1\sigma_s^б\langle 1\sigma_s^*\langle 2\sigma_s^б\langle 2\sigma_s^*\langle 2\sigma_x^б\langle 2\pi_y^б = 2\pi_z^б\langle 2\pi_y^* = 2\pi_z^*\langle 2\sigma_x^*$$

Бу тартиб (V. 13-расм) Д. И. Менделеев жадвалида давр бошида жойлашган элементлар иштирокида ҳосил бўлган молекулалар учун тўғри келади. Бундай ҳолларда икки ядро оралиғида жойлашадиган σ-электронлар сони ҳали кўп эмас. Бундай орбиталларнинг симметрияси кейинги электронлар симметриясига бефарқ бўлмайди, уларнинг симметриялари бир хил бўлиши ўзаро итаришув кучларини кўпайтириб юбориши мумкин. Юқоридаги қаторда тўққизинчи ва ўнинчи электронлар жойлашадиган орбиаталнинг симметрияси ҳам олдинги орбиталларникидек бўлса, электронлараро итариш кучи ортиб кетади. Бошқа вазиятда, агар пайдо бўладиган электронлар симметрияси ўзга бўлган орбитал (π_x-ва π_y-орбиталлар) да жойлашса, электронлар булутининг зичлиги икки ядрони бирлаштирувчи молекула ўқи устида жойлашмасдан, шу ўқдан ташқарига жойлашади, электронлараро итариш кучлари бу ҳолда молекулани заифлаштираолмай қолади, яъни бу ҳолат молекула учун энергетик афзал бўлади.



V.14-расм. 2s- ва 2*p*-орбиталлар орасида таъсирлашишни акс эттирувчи молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммалари (N_2, O_2 ва F_2 молекулалари учун).

Хулоса қилиб айтганда, 8 та электрондан ортиқчаси қуйидаги тартибда келтирилган электрон конфигурацияга эга бўлади:

$$1\sigma_s^6(1\sigma_s^*(2\sigma_s^6(2\sigma_s^*(2\pi_y^6=2\pi_z^6(2\sigma_x^6(2\pi_y^*=2\pi_z^*(2\sigma_x^*$$

Энергияси кам бўлган орбиталлардан сўнг юқори энергияли орбиталлар электронлар билан тўла бошлайди (V. 14-расм).

Юқорида келтирилган мулоҳазаларни назарда тутиб литий, бор, углерод, кислород, фтор, азот, углерод (II)-оксид ва азот (II)-оксид молекулаларининг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

Литий молекуласининг ҳосил бўлиши. Молекулани ҳосил қилишда ҳар бир валент қобиқ ва ички қобиқ электронлари иштирок этишини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги схемани ёзамиз:

$$2\mathrm{Li}\left(1s^2 2s^1 2p^0\right)\rightarrow \mathrm{Li}_2\left(1\sigma_s^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^2\times$$

$$\times\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_s^*\right)\left(2\sigma_x^6\right)\left(2\pi_y^6\right)\left(2\pi_z^6\right)\left(2\pi_y^*\right)\left(2\pi_z^*\right)\left(2\sigma_x^*\right)$$

Молекуладаги жами электронлардан тўрттаси боғловчи МО ларда ва иккитаси бўшаштирувчи МО да жойлашган. Қолган МО ларда электронлар йўқ (кейинги мисолларда биз уларни ёзмай қолдирамиз). Li_2 боғланиш тартиби БТ$=\frac{4-2}{2}=1$ га тенг. Бу молекуланинг тажрибаларда аниқланган хусусиятлари: атомлараро масофа 0,267 нм, молекуланинг атомларга диссоциланиш энергияси 112,97 кЖ·моль$^{-1}$.

Бериллий молекуласининг МО ни тузамиз:

$$2Be\ \left(1s^2 2s^2\right) \rightarrow Be_2\left(1\sigma_s^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_s^*\right)^2$$

Молекуладаги боғловчи ва бўшаштирувчи электронлар сони бир хил, яъни молекуланинг боғланиш тартиби нолга тенг, шу сабабли Be_2 молекуласи мавжуд эмас.

Бор молекуласининг ҳосил бўлиши:

$$2B\ \left(1s^2 2s^2 2p^1\right) \rightarrow B_2 :\left(1\sigma_s^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_s^*\right)^2\left(2\pi_y^6\right)^1\left(2\pi_z^6\right)^1$$

Демак, бор молекуласида 6 та боғловчи ва тўртта бўшаштирувчи электронлар бор. БТ$=\frac{6-4}{2}=1$. B_2 да боғланиш узунлиги 0,159 нм, боғланиш энергияси 289,5 кЖ·моль$^{-1}$, у парамагнит хосса намоён қилади.

Углерод молекуласининг ҳосил бўлиши:

$$2C\left(1s^2 2s^2 2p^2\right) \rightarrow C_2 :\left(1\sigma_s^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_s^*\right)^2\left(2\pi_y^6\right)^2\left(2\pi_z^6\right)^2$$

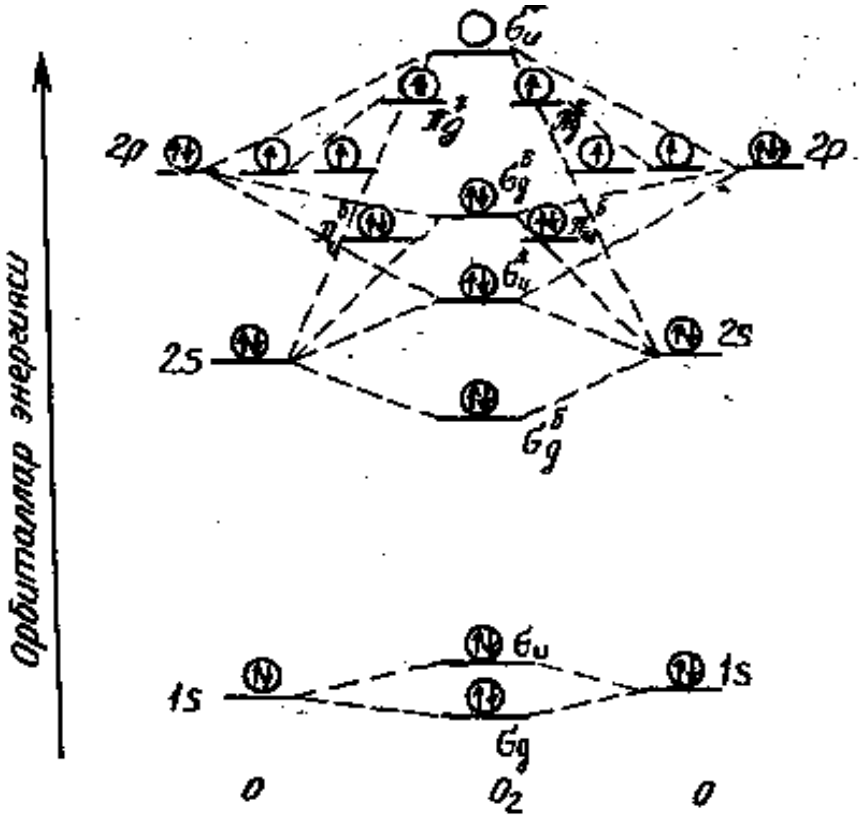
Демак, углерод молекуласида саккизта боғловчи ва тўртта бўшаштирувчи электронлар бор. БТ$=\frac{8-4}{2}=2$. C_2 да боғланиш узунлиги 0,131 нм, боғланиш энергияси 617,5 кЖ·моль$^{-1}$, бу молекула диамагнит хоссага эга.

Азот молекуласининг ҳосил бўлиши:

$$2N\left(1s^2 2s^2 2p^3\right) \rightarrow N_2 :\left(1\sigma_s^6\right)^2\left(1\sigma_s^*\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_s^*\right)^2\left(2\pi_z^6\right)^2\left(2\pi_y^6\right)^2\left(2\sigma_x^6\right)^2$$

Демак, азот молекуласида ортиқча боғловчи электронлар сони 6 га тенг; аммо 4 та σ_s- боғловчи электрон таъсирини 4 та σ_s- бўшаштирувчи электрон йўқ қилиб юборади. Азот молекуласи мавжуд ва у, ниҳоятда мустаҳкам молекуладир. Боғланиш тартиби БТ$=\frac{10-4}{2}=3$; r_0=0,11 нм, боғланиш энергияси 941 кЖ·моль$^{-1}$.

Кислород молекуласининг ҳосил бўлиши:



V.15-расм. Кислород молекуласининг энергетик диаграммаси.

$$2O\left(1s^2 2s^2 2p^4\right) \rightarrow O_2 : \left(1\sigma_s^6\right)^2 \left(1\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_s^6\right)^2 \times$$

$$\times \left(2\sigma_s^*\right)^2 \left(2\pi_y^6\right)^2 \left(2\pi_z^6\right)^2 \left(2\sigma_x^6\right)^2 \left(2\pi_y^*\right)^1 \left(2\pi_z^*\right)^1$$

Демак, кислород молекуласининг $2\pi^*$— орбиталида фақат 2 та электрон бор, ваҳоланки, бу орбиталда 4 та электрон бўлиши мумкин эди. Шу сабабли Гунд қоидасига бинон иккита $2\pi^*$— электрон параллель спинларга эга бўлиши керак. Бу ҳол Паули принципига зид эмас, чунки электронлардан бирининг магнит квант сони $\lambda = -1$ ва иккинчисиники $\lambda = +1$ дир.

Шундай қилиб, МО методи кислород молекуласида иккита тоқ электрон борлигини назарий равишда изоҳлаб берди. Иккита тоқ электрон борлиги сабабли суюқ ва кристалл ҳолдаги кислород магнитга тортилади, у парамагнит модда. Бундан ташқари, кислород молекуласида ортиқча 4 та боғловчи электронлар бор. $БГ = \frac{10-6}{2} = 2$, $r_0 = 0{,}121$ нм, боғланиш энергияси 494 кЖ·моль$^{-1}$

Фтор молекуласининг ҳосил бўлиши:

$$2F\left(1s^2 2s^2 2p^5\right) \rightarrow F_2 : \left(1\sigma_s^6\right)^2 \left(1\sigma_s^*\right)^2 \times$$

$$\times \left(2\sigma_s^6\right)^2 \left(2\sigma_s^*\right)^2 \left(2\pi_y^6\right)^2 \left(2\pi_z^6\right)^2 \left(2\sigma_x^6\right)^2 \left(2\pi_z^*\right)^2$$

Демак, фтор молекуласида ортиқча боғловчи электронларнинг сони иккитага тенг, шу сабабли молекулада фтор атомлари ўзаро якка боғланишга эга. $B_2 — C_2 — N_2$ қаторида боғловчи МО лар электронлар билан тўлиб борган сари молекулада ядролараро масофа кичиклашади (B_2 да $r_0 = 0,159$ нм, C_2 да $r_0 = 0,131$ нм, N_2 да $r_0 = 0,11$ нм), лекин боғланиш энергиялар катталашиб боради ($DB_2 = 289,5$ кЖ·моль$^{-1}$, $D_{C_2} = 617,5$ кЖ·моль$^{-1}$ ва $DN_2 = 941$ кЖ·моль$^{-1}$) Аксинча, $N_2 — O_2 — F_2$ қаторида бўшаштирувчи орбиталлар электронлар билан тўлиб борган сари молекуладаги ядролараро масофа катталашади (O_2 учун $r_0 = 0,121$ нм, F_2 учун $r_0 = 0,142$ нм), лекин боғланиш энергиялар қиймати кичиклашади ($D_{O_2} = 494$ кЖ·моль$^{-1}$, $D_{F_2} = 164$ кЖ·моль$^{-1}$). Неон молекуласи Ne_2 мавжуд бўла олмайди, чунки унинг таркибидаги боғловчи электронлар сони бўшаштирувчи электронлар сонига тенгдир. V. 6-жадвалда биз кўриб чиққан молекулаларнинг турли хилдаги (боғловчи ва бўшаштирувчи) орбиталларининг энергиялари ўзгариб бориши ва бошқа муҳим хоссалари акс эттирилган. Жадвалдан шуни кўриш мумкинки, $2\sigma_x$-орбитал азотга қадар бўлган молекулаларда электрон билан тўлмаган бўлиб, N_2, O_2 ва F_2 да бу орбитал кучли боғловчи хоссага эга бўлади. Бунинг сабаби $2s$- ва $2p$- орбиталлар энергияларининг фарқидаги тафовутдир: кислород атомида $\Delta E_{2p-2s} = 1434$ кЖ·моль$^{-1}$ бўлса, азот атомида бу қиймат фақат 579 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг. Бу ҳолат шу қатордаги элементларда $2s$- орбиталнинг электронлари бирикмалар ҳосил қилиши заифлашиб, бу хосса фақат $2p$- орбитал электронлари ҳисобигагина амалга ошишини тушунтиради.

МОлар назарияси молекулаларнинг асосий хоссалари бўлмиш «молекулаларнинг ионланиш энергияси», «молекулаларнинг магнит хоссалари» ва «моддаларнинг рангга эга бўлиш ёки бўлмаслиги» каби ва бошқа хоссаларини тўғри изоҳлай олади.

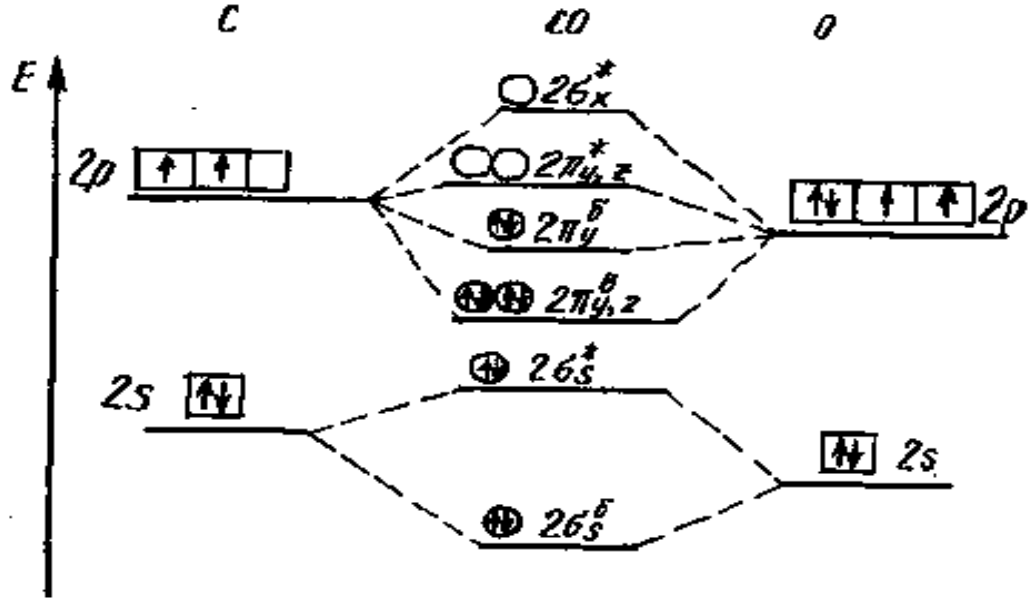
Энди икки хил элемент атомларидан (гетероядроли) молекулалар ҳосил бўлишини молекуляр орбиталлар методи асосида кўриб чиқамиз.

LiH нинг ҳосил бўлиши:

$$Li\left(1s^2 2s^1\right) + H\left(1s^1\right) \rightarrow LiH : \left[\left(1\sigma_s^6\right)^2 \left(1\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_s^6\right)^2\right]$$

LiH молекуласида ягона боғланишни ҳосил қилган икки электрон кўпроқ вақт водород атоми соҳасида ҳаракат қилади. LiH қисман ион характерга эга. Унинг диполь моменти 1,96 Кл.м. га тенг.

CO молекуласининг ҳосил бўлиши:



V.16-расм. CO молекуласининг соддалаштирилган молекуляр орбиталлар диаграммаси

$$C\left(1s^2 2s^2 2p^2\right) + O\left(1s^2 2s^2 2p^4\right) =$$

$$= CO: \left[\left(1\sigma_s^б\right)^2 \left(1\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_s^б\right)^2 \left(2\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_x^б\right)^2 \left(2\pi_{y,z}^б\right)^4\right]$$

CO молекуласида ортиқча боғловчи электронлар сони 6 га етади. Битта σ-ва иккита π-боғланиш мавжуд (C≡ 0). Унинг боғланиш энергияси 1067 кЖ·моль$^{-1}$.

NO молекуласининг ҳосил бўлиши:

$$N\left(1s^2 2s^2 2p^3\right) + O\left(1s^2 2s^2 2p^4\right) \rightarrow$$

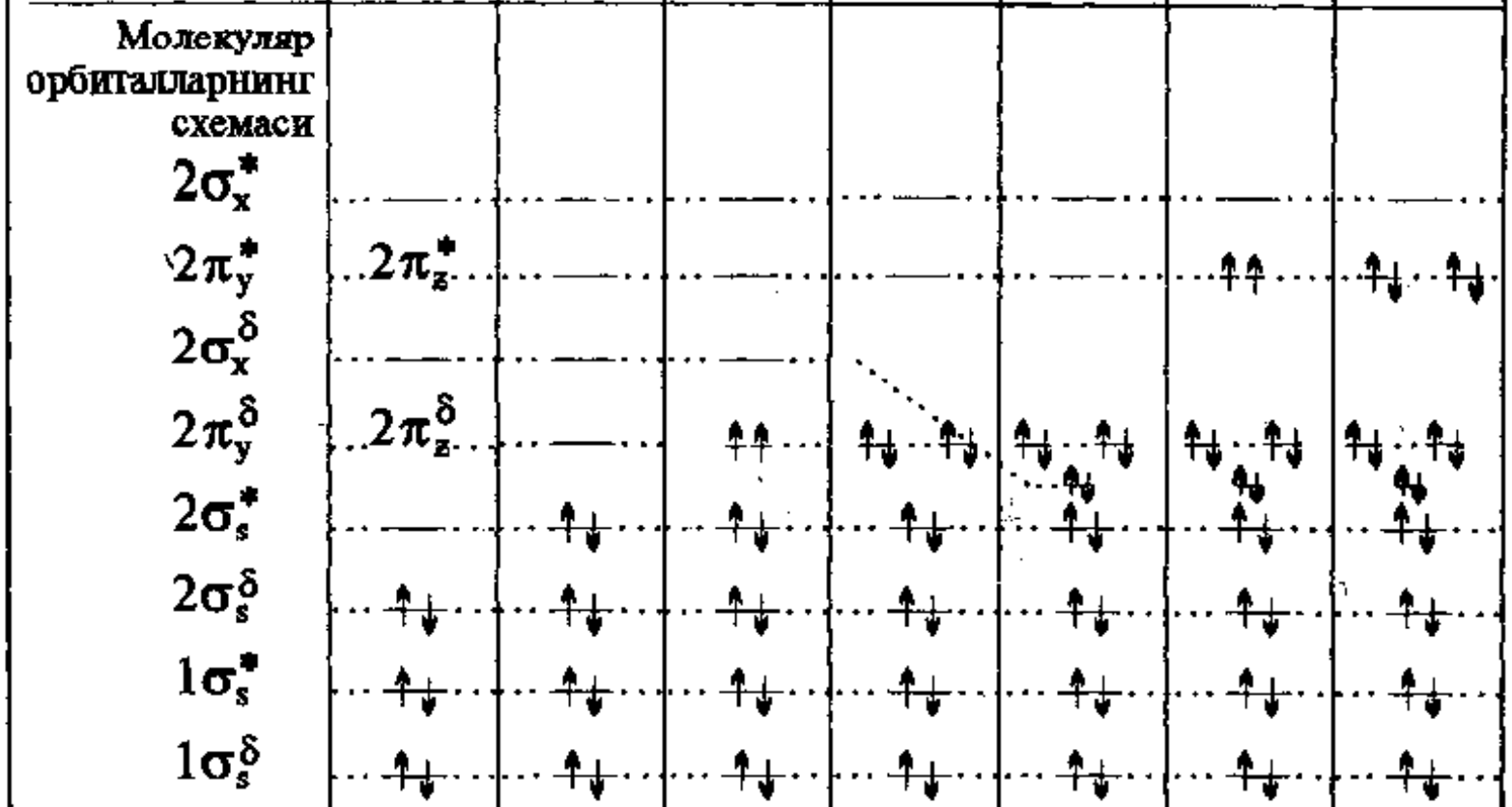
$$\rightarrow NO: \left[\left(1\sigma_s^б\right)^2 \left(1\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_s^б\right)^2 \left(2\sigma_s^*\right)^2 \left(2\sigma_x^б\right)^2 \left(2\pi_{y,z}^б\right)^3\right]$$

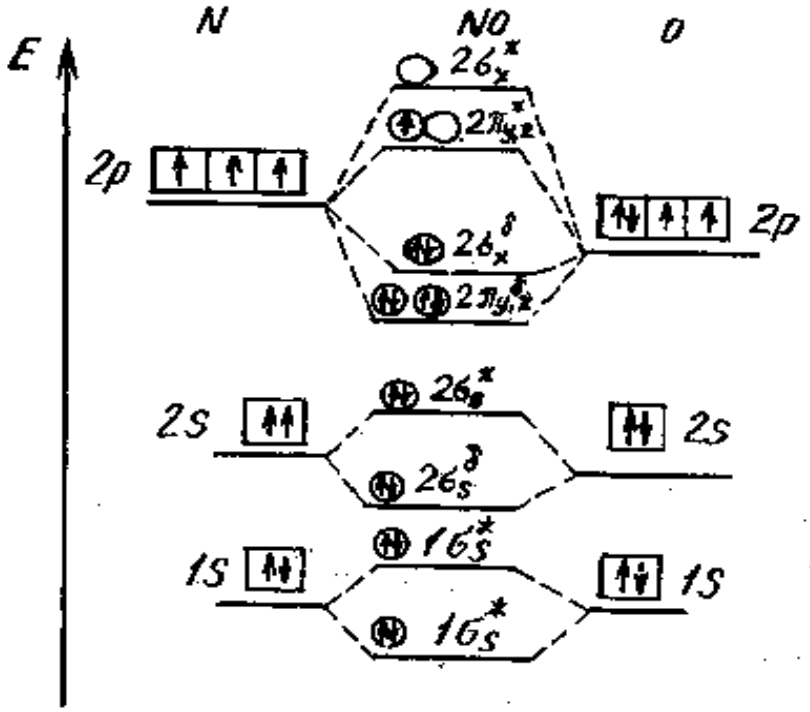
Демак, NO молекуласида ортиқча боғловчи электронлар сони 5 га тенг. Бу ҳолда БТ = 2,5 га тўғри келади. NO молекуласининг боғланиш энергияси 680 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг. Унда битта тоқ электрон бўлиб, у парамагнит заррачадир; бу радикал димер ҳосил қилади.

МО методи ёрдамида янада мураккаб молекулаларнинг тузилишини тўғри талқин қилиш мумкин.

Гетероядроли молекулалардан яна HF, BeH_2, CO_2, H_2O, NH_3 ва CH_4 молекулаларининг тузилишини МО методи асосида кўриб чиқамиз.

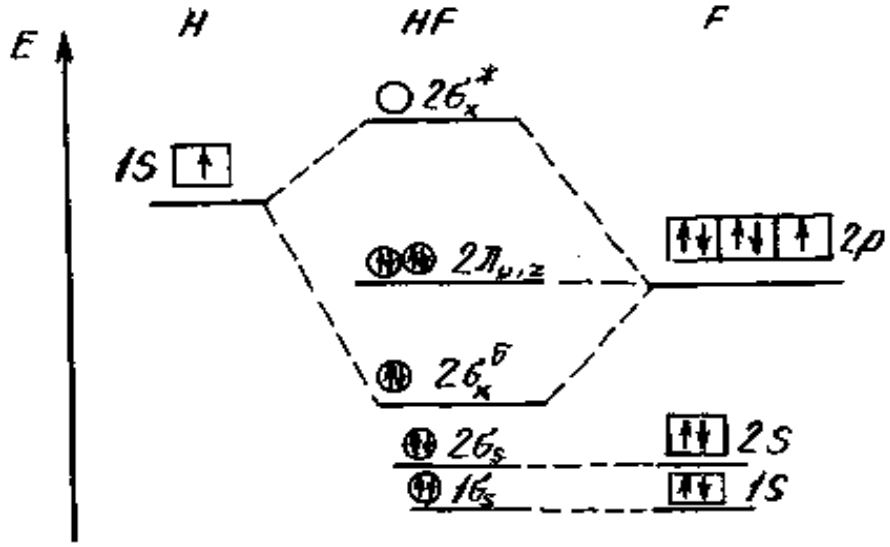
HF молекуласининг тузилиши. Фторнинг ионланиш потенциали (17,4 эВ ёки 1681 кЖ·моль$^{-1}$) водороднинг ионланиш потенциали (13,599 эВ ёки 1312,1

Молекулалар	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Молекуляр орбиталларнинг схемаси							
БТ	1	0	1	2	3	2	1
D,кЖ.моль-1	104,6	0	289,5	617,5	941	492	164
r_o,нм	0,267	–	0,159	0,131	0,11	0,121	0,142

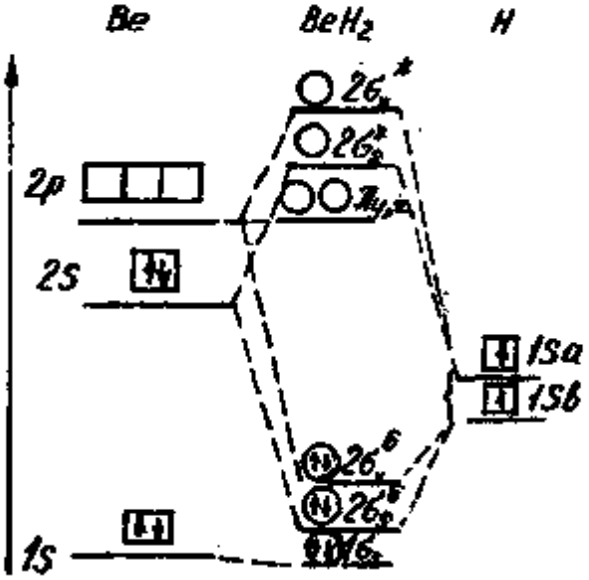


V.17-расм. NO молекуласининг молекуляр орбиталлар схемаси.

кЖ·моль$^{-1}$) дан анча катта бўлганлиги сабабли фторда $2p$-орбиталларининг энергияси водороднинг $1s$- орбитали энергиясидан анча юқоридир. Шунингдек, водород атомининг $1s$- орбитали билан фтор атомининг $2s$- орбитали орасида катта энергетик фарқ борлиги туфайли бу икки орбитал орасида ўзаро таъсир амалга ошмайди. Бинобарин, фторнинг $2s$- орбитали HF молекуласида боғланмайдиган орбитал бўлиб қолади. Фторнинг $2p_y$- ва $2p_z$- орбиталлари водороднинг $1s$- орбитали билан ўзаро таъсирлаш-



V.18-расм. HF молекуласининг соддалаштирилган молекуляр орбиталлар диаграммаси.



V.19-расм. BeH_2 молекуласидаги орбиталларнинг энергетик диаграммаси.

майди, чунки улар турли симметрияга эга. Шунга кўра фторнинг $2p_y$- ва $2p_z$-орбиталлари ҳам HF молекуласида боғланмайдиган орбиталлар қаторига киради. HF молекуласида боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталлар фақат водороднинг 1*s*- орбитали билан фторнинг $2p_x$- орбитали орасида икки электронли боғланиш амалга ошади (V. 18-расм).

H ва F дан HF нинг ҳосил бўлиш тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин (HF да боғланиш энергияси 565,7 кЖ·моль$^{-1}$. Боғланиш тартиби 1 га тенг):

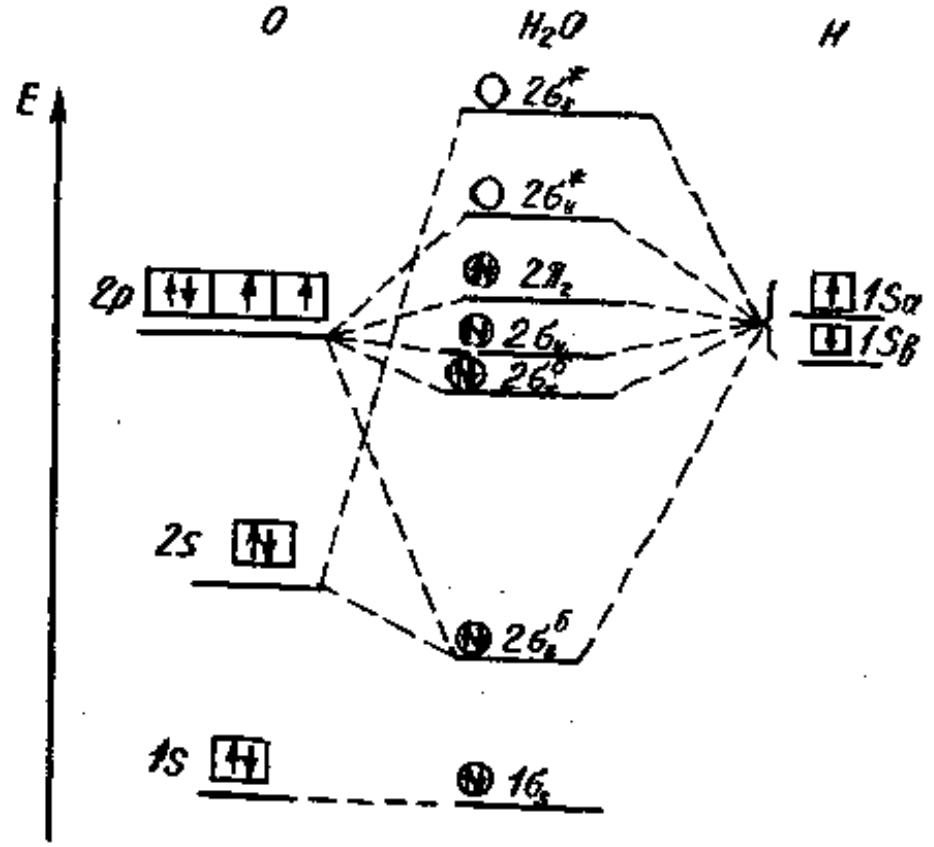
$$H(1s^1) + F(1s^2 2s^2 2p^5) \rightarrow HF$$

молекуласининг электрон формуласи:

$$(1\sigma_s)^2 (2\sigma_s^6)^2 (2\sigma_x)^2 (2\pi_{yz})^4$$

BeH_2 нинг тузилиши (V. 19-расм). Водороддаги 1*s*-орбиталнинг энергияси Be даги 2*s*- орбиталь энергиясидан сал камроқ. Водород атомларининг 1*s*- орбиталлари Be атомининг 2*s*- ва $2p_x$- орбиталлари билан ўзаро таъсирлашади. Натижада иккита боғловчи ($\sigma_s^б$ ва $\sigma_x^б$) ва иккита бўшаштирувчи $(\sigma_s^*$ ва $\sigma_x^*)$ орбитал ҳосил бўлади. Be атомининг $2p_y$- ва $2p_z$- орбиталлари BeH_2 молекуласида боғловчи $(\pi_y)^2$ ва $(\pi_z)^2$ орбиталлар ҳолида ўзгармай қолади.

H_2O молекуласининг тузилиши. Кислород атоми қўзғалмаган ҳолатда — $1s^2 2s^2 2p_z^2 2p_x^1 2p_y^1$ конфигурацияга эга. Унинг p_x- ва p_y- орбиталларидаги тоқ электронлари иккита водород атомининг 1*s*- электронлари билан таъсирлашиб, сув молекуласи H_2O ни ҳосил қилади. H_2O молекуласида кислороднинг валентликлараро бурчаги $104{,}5^0$ га тенг, бу қиймат тетраэдрик бурчак (109,5°)



V.20-расм. Сув молекуласининг энергетик диаграммаси.

қийматига яқин. Бу қийматни (яъни 104,5° билан 90° орасидаги айирмани) водород атомларида бўлган мусбат зар-ядларнинг фақат ўзаро итарилиш ҳодисаси борлиги билан изоҳлаб бўлмайди. Бу масалани ҳал қилишда *s*- ва *p*-орбиталларининг гибридланиши, ҳамда кислород атомидаги иккита жуфт электронларнинг ўзаро итарилишини ҳам ҳисобга олиш керак бўлади (бунда Гиллеспи моделидан фойдаланишга тўғри келади, бу ҳақда V. 19 га қаранг).

МО назариясига мувофиқ, сув молекуласидаги 8 та электрон (иккитаси иккита водород атомида ва олтитаси битта кислород атомида) иккита боғловчи ва иккита бўшаштирувчи ҳамда иккита боғламовчи МО ни банд қилади (V. 20- расм).

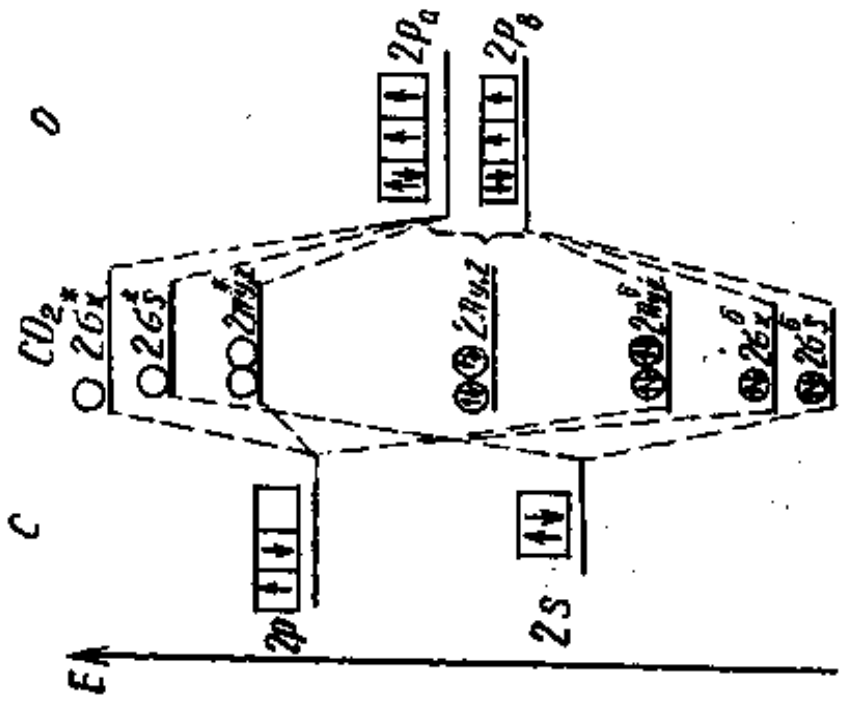
$$2H\left(1s^1\right)+O\left(1s^2 2s^2 2p_z^2 2p_x^1 2p_y^1\right)\rightarrow H_2O.$$

Молекуланинг электрон формуласи:

$$\left(1\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_x^{\delta}\right)^2\left(2\sigma_y^{\delta}\right)^2\left(2\pi_z\right)^2$$

Сув молекуласининг боғланиш тартиби 2 га, боғланиш энергияси (ОН — боғланиш учун) 427,8 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг.

CO_2 ни молекуляр орбиталларининг тузилиши. CO_2 да валент электронлар сони 12 та (углеродда 4 та, кислородда 8 та s- ва p- электронлар):



V.21-расм. CO_2 молекуласининг соддалаштирилган молекуляр орбиталлар диаграммаси.

$$C\left(1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0\right) + 2O\left(1s^2 2s^2 2p_z^2 2p_x^1 2p_y^1\right) \rightarrow CO_2.$$

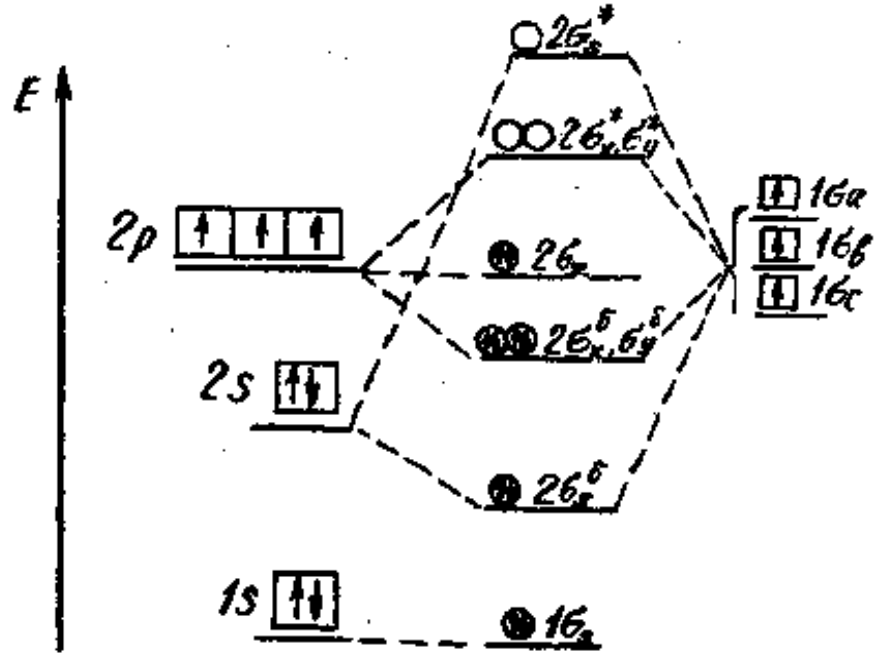
Молекуланинг электрон формуласи:

$$\left(1\sigma_s\right)^2\left(1\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_x^6\right)^2\left(2\pi_x^6\right)^2\left(2\pi_y^6\right)^2\left(2\pi_x\right)^2\left(2\pi_z\right)^2$$

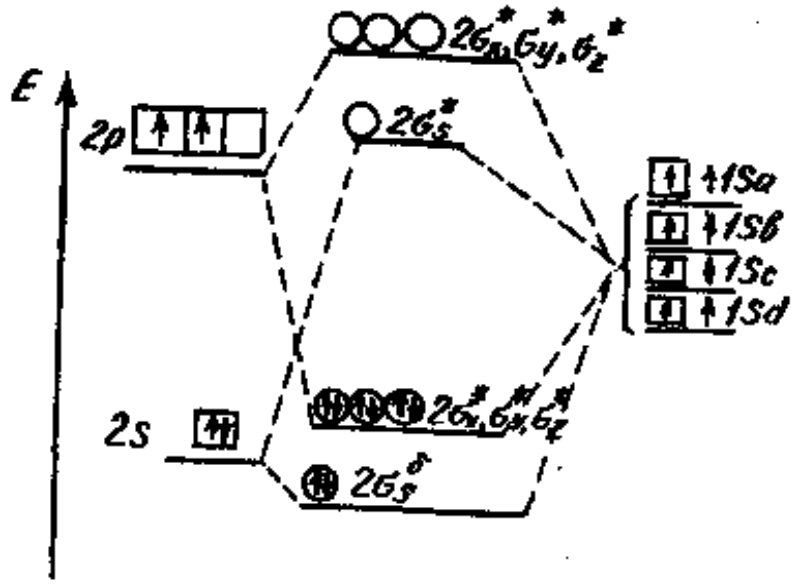
CO_2 да боғланиш тартиби (V.21- расм) 4 га тенг; унинг структур формуласи: O = C = O дан иборат.

NH_3 молекуласининг тузилиши: N ($1s^2 2s^2 2p^3$) + 3H ($1s^1$) → NH_3. Агар азотнинг 1s-, 2s- орбиталларининг энергияси паст эканлигини ҳисобга олиб, ундаги электронлар боғланмайдиган хусусиятга эга деб қабул қилсак, аммиак молекуласининг формуласи қуйидагича бўлади: $\left(1\sigma_s\right)^2\left(2\sigma_s^6\right)^2\left(2\sigma_z^6\right)^2\left(2\sigma_y^6\right)^2\left(2\sigma_z\right)^2$. Барча атом орбиталларининг сони 8 та (бештаси азотда 1*s*, 2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ва учтаси учта водород атомида), улардан учта боғловчи, учта бўшаштирувчи ва 2 та деярлик боғланмайдиган МО ҳосил бўлади (V. 22- расм). Бу молекулада БТ = 3 га тенг, молекула тақсимланмаган электрон жуфт ($2\sigma_z$- орбиталда) га ҳам эга.

Метан молекуласи тузилиши: C ($1s^2 2s^2 2p^2$) + 4H ($1s^1$) → CH_4. Метанда МО ларнинг ҳар қайсиси барча атомларни қамраб олади; шу сабабдан, тўрттала водород атоми электронларнинг жойланиши жиҳатидан бир хил ва-



V.22-расм. Аммиак молекуласининг молекуляр орбиталлар схемаси.



V.23-расм. CH_4 молекуласининг соддалаштирилган молекуляр диаграммаси.

зиятга эга. Метан молекуласида углерод тетраэдр маркази-га, водородлар эса тетраэдр чўққиларига жойлашади. Ме-тан молекуласи ҳосил бўлишида углероднинг 2*s*- ва 2*p*-орбиталлари 4 та sp^3- гибрид орбиталлар ҳолига ўтади ва улар юқорида айтилганидек тетраэдр чўққиларига йўнал-ган бўлади. Ҳар бир sp^3- гибрид орбиталь энергияси бир хил бўлишини ҳисобга олганда молекуляр диаграмма V. 23- расмда кўрсатилгандек бўлади.

Метан молекуласининг электрон формуласи: $(\sigma_s^6)^2(\sigma_x^6)^2(\sigma_y^6)^2(\sigma_z^6)^2$. БТ$=\frac{8-0}{2}=4$ га тенг. Бу ҳолда молекуладаги ҳар бир боғ бир хил энергияга эга бўлиши керак.

V.18. Ионларнинг қутбланиши

Ион боғланишли молекулаларнинг эркин ҳолда мавжуд бўлмаслигини бир ионнинг иккинчи ионга таъсир этиши билан тушунтириш мумкин. Қарама-қарши зарядли икки ион бир-бирига яқинлашганда уларнинг электронлари ўз ядроларига нисбатан аввалги вазиятни ўзгартиради, натижада ион қутбланиб, индукцион диполь момент $\mu_{инд}$ вужудга келади. Ионлар қутбланганда улар орасидаги ўзаро таъсир кучаяди. Индукцион диполь момент қиймати майдон кучланишига тўғри пропорционал бўлиб, қуйидагича ифодаланади:

$$\mu_{инд} = \alpha E \qquad (V.6)$$

Бу формуладаги α — ионнинг қутбланувчанлик коэффициенти деб юритилади. Унинг қиймати тахминан ион радиусининг кубига тенг:

$$\alpha = r^3 \qquad (V.7)$$

Ионнинг қутбланувчанлиги унинг электрон тузилиши, заряди ва катта кичиклигига боғлиқ. Ионнинг сиртқи электронлари унинг бошқа электронларига қараганда ядро билан бўшроқ боғланган, шу сабабли масалани осонлаштириш мақсадида ионнинг қутбланиши сиртқи электрон қобиғининг деформациясидир деб фараз қилинади.

Агар зарядлари катталиги бир хил, радиуслари ўзаро яқин бўлган турли ионларни уларнинг қутбланиши жиҳатидан бири-бири билан солиштирсак, қутбланиш нодир газ тузилишига эга бўлган катион ва анионларда минимал, сиртқи қавати 18 — электронли ионларда — максимал ҳолатда намоён бўлишини кўрамиз. *d*- поғоналари тугалланмаган оралиқ металларнинг ионлари қутбланиш жиҳатидан ҳам оралиқ вазиятини эгаллайди. Нодир газ тузилишига эга бўлмаган ионларда қутбланувчанликнинг кучли намоён бўлиши уларнинг сиртқи қобиғида электронлар кўп эканлиги билан тушунтирилади. **Даврий системанинг ҳар қайси гуруҳчасида юқоридан пастга ўтган сайин ионларнинг** (масалан, F^-, Cl^-, Br^-, I^- қаторида) **қутбланувчанлиги ортиб боради.** Бунинг сабаби шундаки, юқоридан пастга ўтганда сиртқи электрон қобиқ ядродан узоқлашади; ядро билан сиртқи қобиқ орасидаги электрон қобиқларнинг сиртқи қобиқни тўсиш имконияти ҳам ортади; натижада ион кучли қутбланади. Катта радиусли

ионларнинг (масалан, I^- нинг) қутбланувчанлиги майдон кучи ортган сайин кўпаяди.

Агар айни элемент турли зарядли ионлар ҳосил қилса, унинг энг юқори мусбат зарядли иони энг кам қутбланади, чунки юқори мусбат зарядли ионнинг радиуси шу элементнинг паст мусбат зарядли ион радиусидан кичикдир.

Электрон сонлари ўзаро тенг, яъни изоэлектрон ионларнинг қутбланувчанлиги ионнинг мусбат заряди камайган сари кучайиб боради; масалан, Mg^{2+}, Na^+, F^-, O^{2-} қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин ионларнинг қутбланувчанлиги кучаяди. Бу қаторда қутбланишнинг ортишига сабаб нима?

Бу ионлар бир хил электрон қаватга эга, лекин чапдан ўнгга ўтган сайин ионнинг радиуси ортиб боради, чунки анионлардаги ортиқча электронларнинг ядрога тортилиш кучи заифлашади, ва демак улар орасида ўзаро итаришиш кучи кўпаяди.

Ионларнинг қ у т б л о в ч и л и к таъсири ҳам ион хили, заряди ва радиусига боғлиқ. Ионнинг сиртқи электрон қобиғи жуда барқарор, заряд миқдори катта, радиуси кичик бўлса, унинг қутбловчилик таъсири шу қадар катта бўлади. Демак, ўзи кучсиз қутбланадиган ионларнинг қутбловчилик таъсири кучли бўлади. Агар бирор элемент ҳар хил зарядли бир неча ион ҳосил қилса, бу ионлардан энг катта мусбат зарядлиси — энг кучли қутбловчилик хоссасига эга, чунки бу ионнинг радиуси ўша элементнинг барча ионлариникига нисбатан кичикдир. Осон деформацияланувчи кўп атомли катта (комплекс) ионлар, аксинча, кучсиз қутбловчилик хоссасига эга.

Анионларнинг кўпчилиги катта радиусли бўлгани учун уларнинг катионга кўрсатадиган қутбловчилик таъсири у қадар катта бўлмайди. Шу сабабли, кўпчилик ҳолларда анионларнинг қутбловчилик таъсирини эътиборга олмаса ҳам бўлади; қутбловчиликни фақат катион намоён қилади, деб фараз қилинади. Лекин катионда деформация содир бўлса, бу вақтда вужудга келадиган диполь катионнинг анионга бўлган қутбловчилик таъсирини кучайтиради; шундай ҳолларда анион ҳам ўз навбатида катионга қутбловчилик таъсир кўрсатади. Бунинг натижасида қ ў ш и м ч а қ у т б л а ш э ф ф е к т и ҳосил бўлади. Катион ва анион қанча кучли қутбланувчан бўлса, қўшимча қутблаш эффект ҳам шу қадар кучли намоён бўлади. Бу эффект айниқса сиртқи қобиғида 18 та электрон бўлган катионлар (масалан Cu^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+) учун катта қийматга эга.

Ионлар орасида электростатик ва қутблаш таъсирлардан ташқари дисперсион таъсир борлигини ҳам айтиб ўтамиз. Электронлар ҳаракати туфайли иондаги заррачаларнинг зарядлари симметрик жойлашмай қолиши мумкин. Бунинг натижасида ионда вақти-вақти билан қўшимча диполь — дисперсион куч ҳосил бўлади. Бир хил зарядли ионлар дисперсион кучлар туфайли ўзаро тортишади; натижада бир ионнинг иккинчи ионга қаршилик (итарилиш) кучи камаяди. Ионнинг қутбланувчанлик коэффициенти катталашган сари унинг дисперсион таъсири ҳам катталашади. Айниқса, сиртқи қобиғида 18 та электрон бўлган ионлар катта дисперсион таъсирга эга бўлади.

Ионлар орасида қутблаш ва дисперсион таъсир мавжудлиги туфайли молекуланинг диполь узунлиги, кўпинча, уни ташкил этувчи ионларнинг ядролари орасидаги масофадан кичик бўлади. Масалан, KCl молекуласида ядролараро масофа 0,267 нм га тенг, молекуланинг диполь узунлиги эса 0,167 нм дир. Бу айирма айниқса, таркибида водород бўлган бирикмаларда катта қийматга эга. Масалан, агар водород хлорид молекуласи ҳақиқий ионли молекула бўлганида эди, унда ядролараро масофа водород ионининг радиуси билан хлор ионининг радиуси йиғиндиси 0,181+ 0 = 0,181 нм га тенг бўлар эди. Лекин бу масофа 0,128 нм га тенг бўлиб ҳатто хлор ионининг радиуси 0,181 нм дан ҳам кичик. Бунинг сабаби шундаки, водород иони (протон) хлор анионининг электрон қобиғи ичига кириб олиб, жуда катта қутбловчилик таъсир кўрсатади: шунинг учун водород галогенидларнинг қутблилиги металл галогенидлар қутблилигига қарағанда кичикдир. Қутбланиш натижасида HCl молекуласининг диполь узунлиги ҳақиқатда 0,022 нм ни ташкил қилади. Водород ионининг анион қобиғи ичига жойлашиб олганлиги туфайли анионнинг деформацияланувчанлиги ҳам камаяди

Ионларнинг қутбланиши ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Қутбланиш мавжудлиги туфайли молекулада атомлараро масофа қисқаради, бинобарин, молекуланинг диполь моменти қиймати ҳам камаяди: шунинг натижасида ионли боғланиш ўрнига қутбли ковалент боғланиш ҳосил бўлади. Анионнинг деформацияланувчанлиги жуда ортиб кетганида, ҳатто электронлар анионда катионга батамом кўчиб ўтиши, бинобарин ҳатто қутбсиз боғланишнинг ҳосил бўлиши мумкин. $CuCl_2$ турғун модда, лекин CuI_2 моддаси йўқ, унда Cu^{2+} иони осон қутбланадиган I^- ионининг электронини тортиб олади: натижада $2CuI_2 \rightarrow 2CuI$

+ I_2 жараён вужудга келади. Деярлик ҳамма тузлари мавжуд бўлган кислоталар термик нотурғунлигини ҳам кислота таркибидаги водород ионининг кучли қутбловчилик хоссасига эга эканлиги асосида тушунтириш мумкин. Масалан, CO_3^{2-} иони HCO_3^- га қараганда жуда ҳам турғун; HCO_3^- аниони яна протон бириктирса ҳосил бўлган H_2CO_3 дарҳол сувга ва CO_2 га парчаланади. Шу сабабли Na_2CO_3, K_2SO_3 ва шунга ўхшаш тузларга нисбатан уларнинг нордон тузлари нотурғун, H_2CO_3, H_2SO_3 эса эркин ҳолда мавжуд эмас. H_2CO_3 уй температурасидаёқ H_2O ва CO_2 га парчаланса, $Ca(HCO_3)_2$ сувнинг қайнаш температурасида $CaCO_3$, H_2O ва CO_2 га, $CaCO_3$ эса 897°C да CaO ва CO_2 га парчаланади. Худди шу йўсинда $KMnO_4$ кислотали шароитда $HMnO_4$ ҳолида нотурғун, у осонлик билан 5 та электрон қабул қилиб кучли оксидловчилик хоссасини намоён қилади. Ишқорий шароитда бу модда фақат битта электрон қабул қила олади, чунки манган атомининг қуршовидаги кислород анионларининг кучли қутбловчи H+ иони ўрнига қутбловчилиги нисбатан кучсиз бўлган ишқорий металл ионлари бириккан. Калий хромат ишқорий шароитда турғун ва унинг оксидловчилик хоссаси деярлик сезилмайди, кислоталик муҳитда ҳосил бўлган $H_2Cr_2O_7$ кучли оксидловчилар қаторидан ўрин олади.

Аксинча, модда молекуласида бирор ионнинг (масалан, анионнинг) қутбланувчанлиги жуда кичик бўлса, бу модда ўз хоссалари билан ион боғланишли моддаларга шу қадар яқин туради. Ион радиуси қанчалик катта бўлса, қутбланиш ҳам шунчалик кучли намоён бўлади; шу сабабли AB_2 ёки A_2B типидаги ва, айниқса, AB_3 ёки A_3B типидаги бирикмаларда соф ион боғланиш учрамайди. Ионларнинг қутбланувчанлигига ва уларнинг қутбловчилик таъсирига таяниб моддаларнинг турли хоссаларини тушунтириш мумкин. Масалан, кумуш ионининг радиуси катталиги жиҳатидан калий ионининг радиусига яқин; унинг қутбловчилик таъсири K^+ иониникига нисбатан анча кучли. Шунинг учун AgCl нинг сувда эрувчанлиги KCl никига нисбатан жуда ҳам кичикдир. AgCl молекуласидаги боғланиш сезиларли даражада ковалент табиатга эга бўлади.

Ионларнинг сиртқи электрон қобиғида бўладиган деформацияланиш модданинг рангига ва термик парчаланишига ҳам таъсир этади.

Сиртқи қобиғида 8 электрон бўлган кам зарядли (1—3 валентли) катионларнинг бирикмалари кўпинча рангсиз

бўлади. Лекин катионнинг заряди ортиши билан моддаларда нур ютиш хоссаси намоён бўла боради; масалан:

K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
рангсиз	рангсиз	рангсиз	рангсиз	қовоқ рангли	қизил рангли	қора-яшил рангли

Чунки заряд ортган сари ионнинг қутбловчилик таъсири кучая боради. Сиртқи қобиқдаги электронлар сони 8 — 18 ҳамда 18 + 2 та электронли катионларда (яъни d- ва f-элементларнинг ионларида) рангли моддалар кўп учрайди. Баъзан одатдаги температурада рангсиз моддалар қиздирилса улар ўз рангини ўзгартиради. Рангсиз K_2O, CaO таркибли оксидлар иссиққа чидамли бўлган ҳолда, қўнғир тусли кумуш оксид Ag_2O ва сариқ тусли симоб оксид HgO термик беқарор моддалардир.

$AgCl$, $AgBr$, AgI қаторида анионларнинг қутбланиши осонлашиб боради ва моддалар ранги оқ, оч-сариқ ва тўқ сариқ тусга ўтишини тушунтириш осон. $HgCl_2$ рангсиз, HgI_2 — зарғалдоқ (қизил) рангли модда. Ионлар орасидаги ўзаро таъсирлашув моддаларнинг хоссаларидаги ўзгаришни олдиндан тўғри тахмин қилиш имкониятини беради.

Моддаларнинг рангли ёки рангсиз бўлиши ҳақида ягона таълимот йўқ. Металлар, анорганик бирикмалар ва кимёвий боғланиш табиати ковалент хусусиятли моддаларда кузатиладиган нурнинг кўзга кўринадиган соҳасининг таркибий қисмларини ютиши натижасида рангли бўлиш сабаблари бир хил эмас.

Моддаларнинг рангли бўлиши унинг молекуласида энг юқори энергияга эга бўлган (боғловчи, боғламовчи ёки бўшаштирувчи) орбиталлардаги электрон нур энергияси таъсирида энг паст энергияли электрон билан тўлмаган (ёки чала тўлган боғламайдиган, ёки бўшаштирувчи хусусиятга эга бўлган) орбиталларга ўтиши, яъни электроннинг қўзғалган ҳолатга ўтиши билан боғланган.

Киши кўзи электромагнит тўлқинларининг 400 — 700 нм (25000 — 14200 $см^{-1}$) оралиғидаги энергияга эга бўлган нур ютилишини сезади. Агар одамда ультрабинафша нурларни кўриш имконияти бўлганда одатдаги водород ёки азот молекулалари турли рангга эга бўлишини сезган бўлар эди. Лекин одамзоднинг ўзи яратган турли хил илмий ускуналар уларни қайд қилиш имкониятини беради.

Анорганик бирикмаларда кузатиладиган рангларнинг келиб чиқишини (масалан, юқорида кўриб ўтилган $AgCl$, $AgBr$ ва AgI мисолида) катионлар таъсирида анионлар-

нинг қутбланиши асосида тушунтириш мумкин. Анионнинг қутбланиши қанчалик осон бўлса, унинг электронлари (ягона электрон кўчганда ҳам шундай ранг пайдо бўлаверади) энг яқин бўш орбиталларга ўтиши шунчалик осонлашади. Шуни ҳам ҳисобга олиш керакки, баъзи катионлар (радиуслари катта, зарядлари кичик) анионларни қутблашдан ташқари уларнинг таъсирида ўзи ҳам қутбланиши мумкин, яъни бу таъсир бир томонли эмас, бирбирини қутбланишини кучайтириш имконияти ҳам ҳисобга олиниши керак. Бундай вазиятда юқорида кўриб ўтилган қутбланиш жараёни осонлашади.

V.19. Валент қобиғидаги электрон жуфтларининг молекула геометриясига таъсири

Молекула геометриясига атомларни боғловчи электрон жуфт ва марказий атомнинг валент қобиғидаги тақсимланмаган электрон жуфти ҳамда улар орасидаги итарилиш кучи таъсир кўрсатади. Боғловчи электрон жуфт икки ядро оралиғида бўлган учун уларнинг фазода эгалланган кўлами тақсимланмаган электрон жуфтникидан анча кичик бўлади. Шу сабабли иккита тақсимланган (у марказий атом А билан боғланган атом Х орасида жойлашган) электрон жуфт орасидаги итарилиш кучи тақсимланмаган (уни А нинг электрон жуфти Е деб белгилайлик) икки жуфт орасидаги итарилиш кучидан заифроқ бўлади. Шундай электрон жуфтлар орасидаги итарилиш молекуланинг геометриясини белгиловчи асосий омил ҳисобланади. А элемент билан боғланган атом (Х) ва тақсимланмаган электрон жуфт (Е) биргаликда қуйидаги қисқартирилган формула кўринишида ёзилган бир неча қаторга тааллуқли кўп хил молекулаларни ўзида бирлаштиради:

Умумий электрон жуфтлар сони				
2	3	4	5	6
AX_2	AX_3	AX_4	AX_5	AX_6
	AX_2E	AX_3E	AX_4E	AX_5E
		AX_2E_2	AX_3E_2	AX_4E_2
			AX_2E_3	AX_3E_3
				AX_2E_4

Р. Гиллеспи ва Найхолм томонидан ишлаб чиқилган стереокимёвий қоидалар қуйидагича таърифланади.

1. *Электрон жуфтлар орасидаги итарилиш* кучи қуйидаги қатор бўйича ортиб боради:

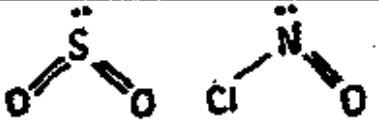
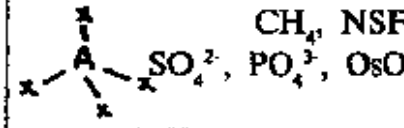
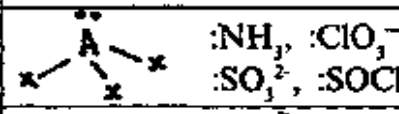
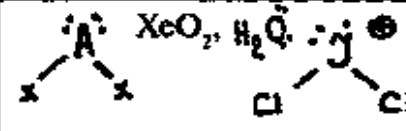
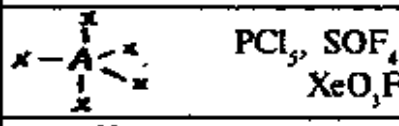
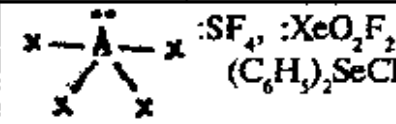
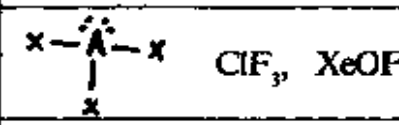
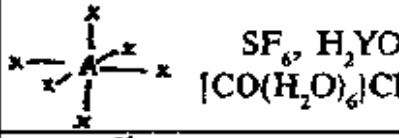
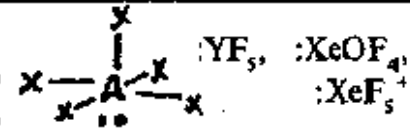
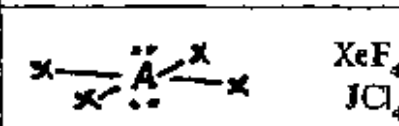
$$X - X < X - E < E - E$$

2. *Марказий атом билан боғланган атомнинг электрманфийлиги* ортиши билан электрон жуфти А атомидан Х атом томон силжийди ва электронларнинг итарилиши камаяди, валент бурчаклар кичиклашади. Масалан, Х—А—Х бурчаги H_2O да 104,5° бўлса, F_2O да — 103,2°, NH_3 да 107,3° бўлса, NF_3 да — 102° га тенг.

3. *Молекула геометрияси марказий атомининг қўшни атомлар билан ҳосил қилган σ-боғлари сонига боғлиқ, лекин π-боғларнинг таъсири унчалик катта бўлмайди.* Буни V.7-жадвалдан ҳам яққол кўриш мумкин.

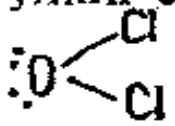
4. *Тугалланмаган валент қобиғида* электронлар жуфти валент қобиғи тўлган элементларникига қараганда каттароқ ҳажмни эгаллашга интилади ва шу сабабли улар орасидаги итарилиш кучи заифлашади. Бундай ҳолатда валент бурчаклар камайиши табиийдир. Даврий системанинг иккинчи давридаги элементларда 2*s*- ва 2*p*-орбиталлар фақат тўрт электрон жуфтини жойлаштира олиши мумкин. Бу ҳолда AX_4 типдаги молекулаларда боғловчи 4 — жуфт электронлар орасидаги итарилиш кучи максимал бўлиб, валент бурчаклар 109°28′ га тенг (метандаги каби) бўлади. III ва IV давр элементларида шунча миқдордаги электронлар жуфти (улар орасида тақсимланмаган электронлар жуфти бўлиши ҳам мумкин) орасида итарилиш заифлашади, чунки тўрт электрон жуфти учун 4 тадан кўпроқ орбитал (III давр элементларида *s*-, *p*- ва *d*-қобиқчаларда 9 та орбитал, IV давр элементларида *s*-, *p*-, *d*- ва *f*-қобиқчаларда ҳаммаси бўлиб 16 та орбитал мавжуддир. Эркин электрон жуфти кўпроқ ўрин эгаллашга интилгани сабабли қолган боғловчи электрон жуфтлар орасидаги бурчак камайиши табиийдир. Масалан, AX_3E типдаги молекулалардан: NH_3 да бурчак 107,3° бўлса, PCl_3 да 100,3 ва PF_3 да бурчак 97,8° га тенг бўлади (фторнинг таъсири 2-қонуниятда аск этгирилган). Бу ҳолатни $AsCl_3$ (98,7°), AsF_3(96,0°) ва AsH_3(91,8°) мисолларда ҳам кузатиш мумкин. Бошқа турдаги — AX_2E_2 типдаги молекулаларда H_2O (104,5°), H_2S (92,2°), H_2Se(91°) ва TeH_2(89,5°) молекулаларда ҳам бу ҳолат яққол кўзга ташланади.

Электрон жуфтлар ва молекулалар геометрияси

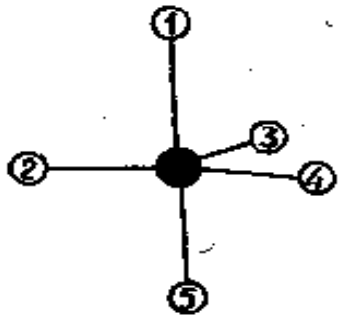
Валент қобиқдаги электрон жуфтлар сони	Молекулалар тури	σ-боғлар сони	Тақсимланмаган электрон жуфтлар сони	Молекула геометрияси	Мисоллар
2	AX_2	2	0	чизиқли	Cl—Be—Cl, O=C=O, H—C≡N
3	AX_3	3	0	тенг томонли учбурчак	
	AX_2E	2	1	V-шаклли	
4	AX_4	4	0	тетраэдр	 CH_4, NSF_3, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OsO_4
	AX_3E	3	1	уч бурчакли пирамида	 $:NH_3$, $:ClO_3^-$, $:SO_3^{2-}$, $:SOCl_2$
	AX_2E_2	2	2	V-шаклли	 XeO_2, $H_2\ddot{O}$, $:\ddot{I}^{\oplus}$
5	AX_5	5	0	уч бурчакли бипирамида	 PCl_5, SOF_4, XeO_3F_2
	AX_4E	4	1	бисфеноид	 $:SF_4$, $:XeO_2F_2$, $(C_6H_5)_2SeCl_2$
	AX_3E_2	3	2	Т-шаклли	 ClF_3, $XeOF_2$
	AX_2E_3	2	3	чизиқли	 KrF_2, I_3^-, ICl_2^-
6	AX_6	6	0	октаэдр	 SF_6, H_2YO_6, $[CO(H_2O)_6]Cl_2$
	AX_5E	5	1	квадрат пирамида	 $:YF_5$, $:XeOF_4$, $:XeF_5^-$
	AX_4E_2	4	2	квадрат	 XeF_4, ICl_4^-

5. *Валент қобиғи тўлган марказий атомда* бир ёки бир неча эркин электрон жуфтлари бўлгани ҳолда у валент қобиғи тўлмаган иккинчи элемент билан боғланган бўлса, марказий атомнинг эркин электрон жуфтлари иккинчи атомнинг бўш электрон орбиталларига кўчади. Бунда биринчи атомдаги эркин жуфтнинг стереокимёвий активлиги йўқолиши мумкин.

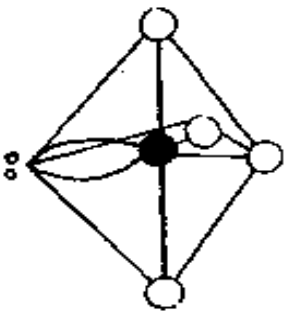
Бу ҳолни қуйидаги мисолларда кўриб чиқамиз: H_2O да кислороднинг эркин электрон жуфти водород атоми томон силжимайди, лекин OCl_2 да хлорнинг *d*-электрон қобиқчаси бўш бўлгани сабабли кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтлари хлор томон қисман кўчади ва унинг стереокимёвий роли камаяди ҳамда валент бурчак



110,8° гача ортади. NH_3 да кўчиш кузатилмайди, тақсимланмаган электрон жуфт молекулани учбурчакли пирамида ҳолатида сақлаб туради. Агар азот атоми валент қобиғи тўлмаган, масалан, кремний атоми билан боғланса, электрон жуфт азот атомидан кремний томонига силжийди ва $N(SiH_3)_3$ молекула тенг томонли учбурчак ҳолига ўтади ва бурчак 120° га тенг бўлади. Шундай ҳолат $O(RuCl_5)_2$, $O[TiCl_2(C_2H_5)_2]_2$ да (кислород атомининг валент бурчаги 180°) ҳам кузатилади.



V.24-расм. Учбурчакли бипирамида шакли AX_5 турдаги молекуласининг геометрияси.



V.25-расм. AX_4E типидаги молекуланинг геометрияси.

6. *Валент қобиғида 5 ёки 7 электрон жуфтли* марказий атом атрофидаги боғланган атомларнинг қўшни атомлари кўп бўлгани ҳолда бундай атомлар қўшнилари кам атомларга нисбатан марказий атомдан узоқроқ масофага жойлашади. Масалан, учбурчакли бипирамида шаклли AX_5 типидаги молекулада аксиал ўқда жойлашган атомлар (V. 24-расмдаги 1- ва 5- ҳолатлар) нинг ҳар бирининг электрон жуфтларини қўшни атомлар (экваториал ҳолат-

даги 2,3 ва 4 атомлар)нинг электрон жуфтлари кучли итаради ва 1- ҳамда 5- атомлар қолганларига нисбатан марказий атом А дан узоқроқ масофага жойлашади. V.8-жадвалда ушбу ҳолат учун бир неча мисоллар келтирилган.

V.8-жадвал

Аксиал ва экваториал атомларнинг марказий атомдан турли масофага жойлашиши

Молекула	Аксиал группалар, нм	Экваториал группалар, нм	Молекула	Аксиал группалар, нм	Экваториал группалар, нм
PCl_5	0,120	0,105	CH_3PF_4*	0,1612	0,1543
PF_5	0,094	0,089	Cl_2PF_3*	0,106	0,095
$P(C_6H_5)_5$	0,122	0,108	$(CH_3)_3SbCl_2$*	0,150	0,130
$SbCl_5$	0,144	0,132	$(C_6H_5)_3BiCl_2$*	0,161	0,147

* Марказий атомдан олдин ёзилган атомлар экваториал текисликка (2, 3, 4-ҳолатларда) жойлашган.

Учбурчакли бипирамида шаклидаги молекулаларда электрманфийлиги каттароқ группалар аксиал ўқларга жойлашишга интилади. Агар электрон жуфтларнинг бир нечтаси эркин бўлса (AX_4E, AX_3E_2 ёки AX_2E_3) бундай жуфтлар кўпроқ ўринни эгаллаши (экваториал текисликда) молекула энергиясини пасайтиришга олиб келади (V.25-расм).

Юқорида кўриб ўтилган молекулалар геометриясини белгиловчи факторлар анорганик кимёда кенг аҳамият бериладиган назарий масалаларни ўз ичига олади, чунки, кимёвий жараёнларнинг йўналиши, бир томондан, Гиббснинг (VII бобга қаранг) эркин энергиясининг ўзгариши билан белгиланса, иккинчи томондан, бу жараён молекулаларнинг электрон тузилиши ва шу билан бирга уларнинг геометриясига боғлиқдир. Бундан ташқари, реакцияларнинг кинетик хусусиятлари (VI бобга қаранг) ҳам молекуланинг геометриясига боғлиқлиги шубҳасиздир.

Баён қилинган стереокимёвий маълумотлар фақат сифат хусусиятига эга, биз ҳозир бу назариянинг миқдорий томонлари устида тўхталиб ўтирмаймиз. Шундай бўлса ҳам, бу назария шу вақтгача ишлатилиб келаётган гибридлан-

ган орбиталлар услубидан устун туради ва мураккаб системаларга уни қўллаш яхши натижаларга олиб келиши шубҳасиздир.

V.20. Молекулалараро Ван-дер-Ваальс кучлари

Заррачалар радиусларидан каттароқ масофаларда нейтрал атомлар, ионлар ёки молекулалараро таъсир этадиган жуда заиф ўзаро тортишув кучлари *Ван-дер-Ваальс кучлари* ёки *заррачалараро кучлар* деб аталади. *Айни модда молекулалари* (ионлари ёки атомлари) орасида ўзаро *тортишиш* кучларининг намоён бўлиши — к о г е з и я , *турли хил моддаларнинг молекулалари орасидаги тортишиш кучларининг намоён бўлиши эса*— а д г е з и я *деб аталади.* Ван-дер-Ваальс кучлари уч хил кўринишда бўлади: 1) *ориентацион,* 2) *индукцион* ва 3) *дисперсион* кучлар. Уларнинг умумий энергияси уч ҳолат энергиялари йиғиндисига тенг:

$$U_{ум}=U_{ор}+U_{инд}+U_{дисп} \qquad (V.8)$$

О р и е н т а ц и о н к у ч фақат қутбли заррачалар орасида бўлади. Қутбли молекулалар ўзаро яқинлашганида уларнинг бир хил ишорали қутблари бир-биридан қочади, қарама-қарши ишорали қутблар эса бир-бирига тортилади. Натижада бундай **молекулалар** фазода маълум тартибда жойлашади. Ориентацион куч энергияси айни моданинг қутбланувчанлигига ва молекулалараро масофага тескари пропорционал бўлиб, температура кўтарилганида ориентацион куч камаяди, температуранинг кўтарилиши заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатини кучайтириб, қутбли заррачаларнинг ўзаро батартиб йўналган ҳолатини ўзгартириб юборади. Кеезом оддий ориентацион куч энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формулани таклиф қилди:

$$U_{ор}=-\frac{2\mu^4 N}{3RTr^6}=-\frac{A}{r^6} \qquad (V.9)$$

бу ерда: μ — диполь момент. $U_{ор}$ — ориентацион таъсир энергияси, r — диполларнинг марказлараро масофаси, N — Авогадро сони, R — универсал газ доимийси, T — абсолют температура.

Ориентацион таъсир энергияси катта диполь моментли моддалар (масалан, сув, аммиак) орасида кучли намоён бўлиб, баъзи модда (масалан, углерод (П-оксид) орасида (чунки унинг диполь моменти кичик) кучсиздир.

Индукцион кучлар қутбли ва қутбсиз заррачалар орасида вужудга келади. Қутбсиз молекула яқинига қутбли молекула келганида қутбсиз заррача қутбланади. Унинг қутбли заррачага яқин қисмида қарама-қарши ишорали, узоқ қисмида эса бир хил ишорали зарядлар ҳосил бўлади. Натижада қутбсиз молекула индукцион диполга эга бўлган заррачага айланади. Иккита қутбли молекула орасида ҳам индукцион таъсир вужудга келиши мумкин, чунки улар бир-бирига яқинлашганда ўзаро индукцияланиш туфайли уларнинг қутблилиги ортади. Қутблилиги ўзаро тенг бўлган икки заррача орасида вужудга келадиган индукцион таъсир энергияси Дебай таклиф этган қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$U_{инд} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \qquad (V.10)$$

бу ерда: α — молекула электрон қобиғининг қутбланувчанлиги (деформацияланувчилиги), r — масофа, μ — диполь моменти; $U_{инд}$ — индукцион таъсир энергияси.

Индукцион таъсир энергияси ориентацион таъсир энергиясидан деярли 10—20 марта кичик. Юқоридаги формулага мувофиқ индукцион таъсир энергияси температурага боғлиқ бўлмаслиги керак, бу формулада иккинчи молекула изотроп деб фараз қилинган.

Дисперсион кучлар. Қутбсиз, кам қутбли ва қутбли моддалар молекулалари орасида яна *дисперсион* кучлар вужудга келади. Шу туфайли, масалан, азот, водород, метан каби қутбсиз молекулалар, ҳатто инерт газларнинг атомлари ҳам ўзаро тортишади. Бу кучларнинг табиатини 1930 йилда инглиз олими Ф. Лондон аниқлади. Унинг фикрича, молекула ёки бошқа заррачалар таркибидаги ҳар қайси атом ядроси атрофида электронлар борлиги учун молекулани бир лаҳзада ўзининг катталик ва йўналишини ўзгартириб турадиган микродипол деб тасаввур қилиш мумкин. Бир заррачада вужудга келган микродиполь унга яқинлашган қўшни молекула микродиполи билан ўзаро тортишиши мумкин.

Дисперсион ўзаро таъсир энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги тақрибий формула таклиф қилинган:

$$U_{дисп} = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \qquad (V.11)$$

Бу ерда: h — Планк доимийси, ν_0 — «нолинчи» энергияга мувофиқ келадиган тебраниш частотаси, α — қутбланув-

чанлик. Агар $h\nu_0 = J$ эканлигини назарга олсак (бу ерда: J — заррачанинг ионланиш потенциали):

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \qquad \text{(V.12)}$$

Агар ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар учун таклиф қилинган ифодаларни бир-бирига қўшсак, икки заррача орасидаги тортилиш кучлари энергияси U учун қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$U = -\frac{2\mu^4 N}{3RTr^6} - \frac{2\mu^2\alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{D}{r^6} \text{ ёки}$$

$$U_{\text{ум}} = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^6} = -\frac{D}{r^6}$$

(бу ерда $D = A + B + C$) (V.13)

Молекулалараро кучлар кимёда катта аҳамиятга эга, чунки моддаларнинг физик хоссалари (суюқланиш температураси, эрувчанлиги, қаттиқлиги, иссиқдан кенгайиш коэффициентлари, пишиқлиги, моддаларни ўзида эритиш қобилияти ва ҳоказолар айни шу кучларга боғлиқ (V.9-жадвал).

Жадвалнинг бошланиш қисмидаги бешта молекула қутбсиз бўлса ҳам, уларнинг қутбланиш хоссалари юқоридан пастга қараб ортиб боради. Охирги тўтта устунда келтирилган хоссалари юқоридан пастга қараб ортиб боради. Қолган моддаларнинг $U_{\text{умумий}}$ қиймати ортганда кейинги иккита хосса қийматлари ҳам ортади. Лекин NH_3 ва H_2O учун $U_{\text{умумий}}$ аномаль қийматга эга бўлишининг сабаби: улар қийин қутбланади ва уларнинг молекулалари орасида кучли водород боғланиш мавжуд.

Молекулалараро кучлар бир-бирига жуда яқин ($5 \cdot 10^{-10}$ м) масофадагина намоён бўлади. Уларнинг энергияси (0,1—8,0 кЖ·моль$^{-1}$), кимёвий боғланиш энергияси (80—1500 кЖ·моль$^{-1}$) дан ва кимёвий таъсир кучларидан кескин фарқ қилади.

V.21. Атом ядросининг эффектив заряди

Атомнинг ташқи электрон қаватидаги электронларга таъсир этувчи атом ядросининг заряди (аниқроғи, заряд улуши) ядронинг *эффектив заряди* деб аталади; уни $Z_{\text{эфф}}$ билан ишораланади. $Z_{\text{эфф}}$ нинг қиймати ядронинг ҳақиқий заряди (Z) қийматидан кичик бўлади, чунки ҳар бир сирт-

V.9-жадвал

Молекулалараро масофа 0,5 нм бўлганда молекулаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари

Молекулалар	Диполь момент, Кл·м	Қутбланувчанлик, $нм^3 \cdot 10^{-3}$	Таъсирлашув энергияси (T=298 K), кЖ·моль$^{-1}$				Бугланиш энтальпияси, кЖ/моль$^{-1}$	Молекулалар орасидаги тортишиш кучи, л^2·атм·моль$^{-1}$	$T_{қайнаш}$, K
			$U_{орт}$	$U_{инд}$	$U_{дисп}$	$U_{умумий}$			
Қутбсиз молекулалар									
He	0	0,2	0	0	0,0029	0,0029	0,022	0,0341	4,2
Ar	0	1,6	0	0	0,176	0,176	1,59	1,34	87,2
N_2	0	1,8	0	0	0,268	0,268	1,34	1,39	77,0
Xe	0	4,0	0	0	1,09	1,09	3,11	4,19	165,0
CCl_4	0	10,5	0	0	7,53	7,53	7,14	20,39	350,9
Қутбли молекулалар									
CO	0,04	2,0	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,293	0,293	1,44	1,49	81,0
HI	0,13	5,4	0,00125	$5,8 \cdot 10^{-3}$	2,092	2,099	4,34	6,23	237,7
HBr	0,26	3,6	0,023	0,017	0,92	0,960	4,21	4,45	206,1
HCl	0,34	2,6	0,071	0,022	0,460	0,553	3,86	3,67	189,4
NH_3	0,50	2,2	0,314	0,038	0,335	0,687	5,58	4,17	239,8
H_2O	0,61	1,5	0,715	0,039	0,155	0,909	9,42	5,46	373,1

қи электрон ядро таъсиридан атом ичидаги электронлар билан ниқобланиб туради. Бу таъсир *«ниқобланиш константаси»* S_T билан ифодаланади:

$$S_T = Z - Z_{эфф} \qquad (V.14)$$

Бинобарин, агар S_T маълум бўлса, $Z_{эфф}$ ни топиш қийин эмас:

$$Z_{эфф} = Z - S_T \qquad (V.15)$$

«Ниқобланиш константаси»ни ҳисоблаш учун Ж·Слейтернинг қуйидаги келтирилган эмпирик қоидаларидан фойдаланилади.

1. Айни атом поғонасида турган электронни ундан юқори поғонада турган электронлар ниқобламайди (тўсмайди).

2. Айни поғонадаги электронга ўша поғонанинг ҳар қайси электрони кўрсатган таъсир «ниқобланиш константаси» бирлигининг 0,35 қисмига тенг.

3. Айни поғонадан битта ичкари поғонадаги ҳар бир (*s* ёки *p*) электроннинг ниқоблаш таъсири ниқоблаш константаси бирлигининг 0,85 қисми қадар бўлади (*d*- ва *f*-электронларники эса 1,00 га тенг).

4. Янада ичкариги поғоналардаги ҳар қайси электроннинг кўрсатадиган ниқоблаш таъсири ҳам 1,00 га тенг. Мисол тариқасида Li, F, Na ва Cl атомларининг битта ташқи электронига кўрсатиладиган «ниқоблаш константаси» S_T ни ва, бинобарин, $Z_{эфф}$ ни ҳисоблаб кўрамиз:

Li ($Z=3$) $1s^2 2s^1$; $S_T = 2 \cdot 0{,}85 = 1{,}7$; $Z_{эфф} = 3 - 1{,}7 = 1{,}3$
F($Z=9$): $1s^2 2s^2 2p^5$; $S_T = 6 \cdot 0{,}35 - 2 \cdot 0{,}85 = 3{,}8$; $Z_{эфф} = 9 - 3{,}8 = 5{,}20$
Na($Z=11$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $S_T = 8 \cdot 0{,}85 - 2 \cdot 1 = 8{,}8$; $Z_{эфф} = 11 - 8{,}8 = 2{,}2$
Cl($Z=17$); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$: $S_T = 6 \cdot 0{,}35 - 8 \cdot 0{,}85 - 2 \cdot 1 = 10{,}9$;
$Z_{эфф} = 17 - 10{,}9 = 6{,}1$.

Эффектив ядро заряди қийматини билиш атом ва ионлар радиусларини ҳисоблашда ва бошқа масалаларни ҳал қилишда муҳим аҳамиятга эга.

V.22. Атом ва ион радиуслари

Электрон ҳаракати тўлқин табиатли бўлгани учун атом ҳажми жуда аниқ катталикка эга эмас. Шунга кўра атомнинг а) орбитал радиуси; б) ковалент радиуси; в) Вандер-Ваальс радиуси деган тушунчалар мавжуд. Атомнинг *«орбитал радиуси»* деганда атом маркази билан унинг сирт-

қи электрон булутининг энг юқори зичликка эга бўлган ўрни орасидаги масофа тушунилади. Унинг қиймати назарий ҳисоблаб топилади (V.10-жадвал).

V.10-жадвал

Баъзи элементлар атомларининг орбитал радиуслари (*нм*)

Элемент атоми	Орбитал радиус	Элемент атоми	Орбитал радиус	Элемент атоми	Орбитал радиус
H	0,053	O	0,045	P	0,092
He	0,029	F	0,040	S	0,081
Li	0,159	Ne	0,035	Cl	0,072
Be	0,104	Na	0,171	Ar	0,066
B	0,078	Mg	0,128	K	0,216
C	0,062	Al	0,131	Ca	0,169
N	0,052	Si	0,107	Sc	0,157
				Ti	0,148

Амалиётда асосан эффектив (яъни ўзини амалда намоён қиладиган) ковалент, металл, Ван-дер-Ваальс атом радиуси ва ион радиуси қийматларидан фойдаланилади.

Молекула таркибида бир-бири билан якка ковалент боғ орқали бириккан бир хил икки атомнинг марказлари орасидаги масофа *d* ни иккига бўлиш натижасида айни элемент атомининг ковалент радиуси топилади (V.11-жадвал). Агар атомлар ўзаро қўшбоғ орқали бириккан бўлса, улар орасидаги масофа оддий боғга нисбатан 10%, уч каррали боғ орқали бирикканида 17% га камаяди.

V.11-жадвал

Баъзи элементлар атомларининг ковалент радиуси (*нм*)

Элемент атоми	Ковалент радиус	Элемент атоми	Ковалент радиус	Элемент атоми	Ковалент радиус
H	0,030	S	0,104	Sb	0,141
F	0,071	Se	0,117	C	0,077
Cl	0,099	Te	0,135	Si	0,117
Br	0,114	N	0,074	Ge	0,122
J	0,133	As	0,122	Sn	0,140
O	0,073	P	0,111		

Ковалент радиусларда аддитивлик (қўшилувчанлик) кузатилади. Масалан, C—J орасидаги масофа $R_c—R_i$ йиғиндисига тенг: 0,077—0,133=0,210 нм.

Металл атом радиуси қийматлари ковалент атом радиуси қийматларидан кам фарқ қилади. Масалан, натрий метали кристалида =0,320 нм га тенглигини аниқлаб Na атомининг радиуси 0,160 нм эканлиги топилган. Na нинг ковалент радиуси 0,154 нм.

As учун металл атоми радиуси 0,148 нм, Sb учун 0,161 нм, Bi учун 0,182 нм, V учун 0,134 нм, Nb учун 0,145 нм, Ta учун 0,146 нм.

Ўзаро кимёвий боғланмаган бир хил (қаттиқ ва суюқ моддаларда) икки атом орасидаги масофани иккига бўлиш натижасида атомларнинг Ван-дер-Ваальс радиуслари топилади. Ван-дер-Ваальс радиусларининг қиймати ковалент атом радиуслари қийматидан анча катта бўлади. V.12-жадвалда бир неча металлмаслар учун Ван-дер-Ваальс атом радиуслари қийматлари нм ҳисобида келтирилган.

Ион боғланишли кристалл панжарадаги икки ион марказлараро масофаси *d* рентген нури ёрдамида модда структурасини анализ қилиш билан аниқланади. Унинг қиймати айни панжарадаги анион ва катион радиуслари йиғиндисига тенг:

$$d=R_{ан}+R_{кат} \qquad (V.16)$$

Фтор (F^-) ва кислород (O^{2-}) ионларининг радиуслари оптик усулда топилганлигидан фойдаланиб, барча элементлар ионларининг эффектив радиуслари ҳисобланади.

V.12-жадвал

Баъзи элементлар атомларининг Ван-дер-Ваальс радиуслари

Элемент атоми	Ван-дер-Ваальс радиуси, нм	Элемент атоми	Ван-дер-Ваальс радиуси, нм	Элемент атоми	Ван-дер-Ваальс радиуси, нм
H	0,11—0,13	S	0,185	I	0,215
N	0,15	Se	0,200	He	0,140
P	0,19	Te	0,220	Ne	0,154
As	0,20	F	0,135	Ar	0,192
Sb	0,22	Cl	0,180	Kr	0,198
O	0,14	Br	0,195	Xe	0,218

Л. Полинг ион радиусларни ҳисоблашнинг ажойиб амалий усулини таклиф қилди. Бу усулга мувофиқ, бир хил

V.13-жадвал

Ионларнинг $d=R_{к.т}+R_{м}$ асосида топилган радиуслари (10^{-10} м ҳисобида)

Давр-лар	Гуруҳлар							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1 +1 0,00							
2	Li 3 +1 0,68	Be 4 +2 0,35	5 B +3 0,23	6 C +4 0,16	7 N +5 0,13 +3 0,16	8 O +6 0,09 -2 1,32	9 F +7 0,07 -1 1,33	
3	Na 11 +1 0,97	Mg 12 +2 0,66	13 Al +3 0,51	14 Si +4 0,42	15 P +5 0,35 +3 0,44	16 S +6 0,30 +4 0,37 -2 1,74	17 Cl +7 0,27 +5 0,34 -1 1,81	
4	K 19 +1 1,33	Ca 20 +2 0,99	Sc 21 +3 0,81	Ti 22 +4 0,68	V 23 +5 0,59	Cr 24 +6 0,52 +3 0,63	Mn 25 +7 0,46 +4 0,60 +2 0,80	Fe 26 +3 0,64 +2 0,74 / Co 27 +3 0,63 +2 0,72 / Ni 28 +2 0,69
	29 Cu +2 0,72 +1 0,96	30 Zn +2 0,83	31 Ga +3 0,62	32 Ge +4 0,44 +2 0,73	33 As +5 0,46 +3 0,58	34 Se +6 0,42 +4 0,50 -2 1,91	35 Br +5 0,47 -1 1,96	

V.13-жадвалнинг давоми

Даврлар	Гуруҳлар																	
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
5	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rn	45	Pd	46
	+1	1,47	+2	1,12	+3	1,06	+4	0,87	+5	0,69	+6	0,62	+7	0,56	+4	0,67	+3	0,68	+2	0,80
	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	J						
	+1	1,26	+2	0,97	+3	0,81	+4	0,71	+5	0,62	+6	0,56	+7	0,50						
							+2	0,93	+3	0,76	+4	0,70	+5	0,62						
											-2	2,11	−1	2,20						
6	Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78
	+1	1,67	+2	1,34	+3	1,14	+4	0,78	+5	0,68	+6	0,62	+7	0,56	+6	0,69	+4	0,69	+4	0,65
																			+2	0,80
	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At						
	+3	0,85	+2	1,10	+3	0,95	+4	0,84	+5	0,74	+6	0,67	+7	0,62						
					+1	1,47	+2	1,20	+3	0,96										
7	Fr	87	Ra	88	Ac	89	(Th)	90	(Pa)	91	(U)	92								
	+1	1,80	+2	1,43	+3	1,18	+4	1,02	+4	0,65	+6	0,80								

конфигурацияли икки ион (масалан, Na^+ ва F^-) радиуслари орасидаги нисбат шу ионлар ядроларининг битта сиртқи электронига таъсир этадиган эффектив зарядлари орасидаги нисбатга тескари пропорционал бўлади:

$$\frac{R_{кат}}{R_{ан}} = \frac{Z_{эфф(анион)}}{Z_{эфф(катион)}} \qquad (V.17)$$

(V.16 ва V.17 тенгламалардан фойдаланиб икки номаълум катталик ($R_{кат}$ ва $R_{ан}$) ҳисоблаб топилади.

V.14-жадвалда элементлар ион радиуслари қиймати нм ҳисобида келтирилган.

Мисол. NaF кристалининг рентген структур анализи натижасида d=0,231 нм эканлиги аниқланган. Л. Полинг усули асосида Na^+ ва F^- ионларининг радиусларини топинг.

Е ч и ш. Na^+ ва F^- ионлари учун $Z_{эфф}$ ни топамиз:

$$Na^+\ 1s^2 2s^2 2p^6 = 11 - 5\cdot 0{,}35 - 2\cdot 0{,}35 - 2\cdot 0{,}85 = 6{,}85$$
$$F^-\ 1s^2 2s^2 2p^6 = 9 - 7\cdot 0{,}35 - 2\cdot 0{,}85 = 4{,}85$$

Сўнгра иккита тенглама тузамиз:

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{F^-}} = \frac{4{,}85}{6{,}85} \text{ ва } R_{Na^+} + R_{F^-} = 0{,}231$$

Бу икки тенглама ечилса R_{F^-} =0,133 нм; R_{Na^+} =0,098 нм эканлиги келиб чиқади.

Атом ва ионлар радиуслари ҳақидаги маълумотлар даврий ўзгариш характерига эга эканлиги кимё фани учун катта аҳамиятга эга бўлса ҳам, бу катталикларнинг аниқ қийматларини электроннинг тўлқин табиатли эканлиги сабабли топиш мумкин эмас, шунинг учун ихтиёримизда фақат амалда аниқланган қийматларгина бор.

Айрим олинган атомнинг эффектив радиуси унинг ташқи валент қобиғидаги электрон булути зичлигининг максимуми билан ядро оралиқ масофаси — а т о м н и н г о р б и т а л р а д и у с и н и н г биз учун аҳамияти катта. Бу қийматнинг элемент тартиб рақами билан функционал боғланишда кузатиладиган даврийлик (II.4-расмга қаранг) юқорида келтирилган ҳолатларга қараганда анча яққол кўринади. Лекин, молекула ва кристалларда атомлараро масофани олдиндан аниқ айтиш учун атомларнинг фақат асосий ҳолатдаги орбитал радиусларидан ташқари, уларнинг қўзғалган ҳолатлари учун ҳам орбитал радиусларини ҳисоблаш ҳозирги давр учун осон бўлмаган муаммо бўлиб қолмоқда. Шуни айтиш керакки, эффектив радиуслар нисбий ва бир оз субъектив характерга эга, масалан, кис-

V.14-жадвал

Турли заррачаларнинг ион радиуслари, нм

Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$	Ион	$R_{ион}$
H^-	0,154	Li^+	0,068	Be^{2+}	0,034	B^{+3}	0,023	C^{+4}	0,015	N^{+5}	0,011				
F^-	0,133	Na^+	0,097	Mg^{+2}	0,066	Al^{+3}	0,057	Si^{+4}	0,039	P^{+5}	0,034	S^{+6}	0,029	Cl^{+7}	0,026
Cl^-	0,181	K^+	0,133	Ca^{+2}	0,099	Ga^{+3}	0,062	Ge^{+4}	0,044	As^{+5}	0,047	Se^{+6}	0,042	Br^{+7}	0,039
Br^-	0,196	Rb^+	0,149	Sr^{+2}	0,112	Jn^{+3}	0,092	Sn^{+4}	0,074	Sb^{+5}	0,062	Te^{+6}	0,056	I^{+7}	0,050
I^-	0,220	Cs^+	0,165	Ba^{+2}	0,134	Tl^{+3}	0,105	Pb^{+4}	0,084	Bi^{+5}	0,074	Cr^{+6}	0,052	Mn^{+7}	0,046
O^{-2}	0,132	Cu^+	0,098	Zn^{+2}	0,083	Sc^{+3}	0,083	Ti^{+4}	0,064	V^{+5}	0,048	Mo^{+6}	0,062	Tc^{+7}	0,056
S^{-2}	0,174	Ag^+	0,126	Cd^{+2}	0,103	Y^{+3}	0,106	Zr^{+4}	0,087	Nb^{+5}	0,069				
Se^{-2}	0,191	Au^+	0,137	Hg^{+2}	0,112	La^{+3}	0,122	Hf^{+4}	0,086	Ta^{+5}	0,068				
Te^{-2}	0,211	Au^{3+}	0,085												

лород атомининг радиуси У. Брэгг кўрсатишича 0,066 нм, Гольдшмидт В. М. бўйича 0,132 нм, Л. Полинг бўйича 0,140 нм ва Дж Слейтер бўйича 0,060 нм га тенг. Бу қийматлар орасидаги максимал тафовут 0,08 нм га тенг бўлиб, бундай аниқлик ҳеч кимни қаноатлантирмайди. Шундай бўлса ҳам, даврий системадаги элементларнинг бу хоссаларида кузатиладиган даврийлик, шубҳасиз, катта аҳамиятга эга.

Слейтер $R_{макс}$ ни ҳисоблаш учун қуйидаги формулани таклиф қилди:

$$R_{макс} = \text{Const}\,\frac{(n^*)^2}{Z^*} \qquad (V.18)$$

бу ерда: n^* — эффектив квант сон, Z^* — ядронинг эффектив заряди, V.14-жадвалдан кўриш мумкинки, ишқорий металларнинг атомлари нисбатан катта радиусга эга. Даврий жадвалнинг ҳар қайси даври ичида бир *s*-элементдан иккинчи *s*-элементга ўтганда атом радиуси деярлик кескин камаяди; *p*-элементларда радиус бир оз кичиклашади; *d*-элементларда радиуслар жуда оз камаяди, *f*-элементларнинг радиуси *d*-элементларники сингари камаяди. Бу камайиш *d*-кириш им ва *f*-кириш им деб аталади.

Хулосалар

1. Кимёвий боғланиш қарама-қарши зарядли ёки нейтрал заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади. Заррачалар кимёвий боғланганида потенциал энергиялари уларнинг эркин ҳолатидаги қийматдан анча кичик бўлади, ҳатто минимал қийматга эга бўлади.

2. Ўзаро таъсирлашувчи атомларнинг антипараллель спинли электронлари умумий электрон жуфтлар ҳосил қилиб, кимёвий боғланиш ҳосил қилади.

3. Агар умумий электрон жуфт ўзаро таъсирлашувчи атомлар орасида бўлса, ковалент (қутбли ёки қутбсиз ковалент) боғланиш; ўзаро таъсирлашувчи атомлардан бирига батамом силжиган бўлса, ион боғланиш ҳосил бўлади.

4. Ковалент боғланишни тавсифлашда асосан валент боғланишлар ҳамда молекуляр орбиталлар методидан фойдаланилади.

5. Валент боғланишлар методида иккита механизмдан фойдаланилади; улардан бири — «алмашиниш» механизми бўлиб, унда ўзаро таъсирлашувчи атомлар тоқ электронлар бериб, умумий электрон жуфт ҳосил қилади; иккинчиси — донор-акцептор механизмидан иборат; бунда ўзаро таъсирлашувчи атомларнинг бири жуфт электрон-

лар беради (донор), иккинчиси ўзининг бўш орбиталига бу электрон жуфтларни қабул қилади (акцептор).

6. Валент боғланишлар усулига мувофиқ, ҳар қайси атомнинг валентлик намоён қилиш қобилияти қуйидаги омилларга (ҳолатларга): а) тоқ электронлар сонига, б) гибрид атом орбиталлар ҳосил бўлиши натижасида тоқ электронлар сонининг ортишига, в) атомда бўш электрон орбиталларнинг ва г) атомда ажралмас жуфт электонларнинг бор йўқлигига боғлиқ. Бу омилларнинг йиғиндиси айни атомнинг максимал валентлигини кўрсатади.

7. Молекула таркибида тоқ электронлар бўлсагина, у заррача парамагнит хосса намоён қилади. Унинг магнит моменти μ ни қуйидаги:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$$

формула билан ҳисоблаш мумкин, бунда n-тоқ электронлар сони μ_B — Бор магнетони:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27 \cdot 10^{-24}\ \text{А} \cdot \text{м}^2 \quad (А\text{— ампер, м — метр})$$

8. Молекуляр орбиталлар методи молекулани гўё «бир катта атом» деб тасаввур қилади; унда барча ядролар «ядролардан иборат каркас» («синч») ҳосил қилиб, электронлар молекуляр орбиталларга жойлашади. «Молекуляр орбитал» гўё атом орбиталнинг айнияси деб тасаввур қилинади; худди атом орбиталларидаги каби Шрёдингер тенгламаси молекуляр орбиталлар учун атом орбиталларни қўшиш ва айириш амаллари ёрдамида ечилади; лекин атом орбитал бир марказли, молекуляр орбитал эса кўп марказли бўлади.

9. Атом орбиталлардан молекуляр орбиталлар ҳосил бўлиши учун икки шарт қаноатланиши керак: биринчидан, молекуляр орбиталлар ҳосил қилувчи атом орбиталларнинг энергиялари бир-бирига қиймат жиҳатидан яқин бўлиши, ва иккинчидан, боғланиш йўналишига нисбатан улар орасида симметрия мавжуд бўлиши лозим.

10. Молекуляр орбиталларнинг сони дастлабки атом орбиталлар сони йиғиндисига тенг бўлади. Чунончи, иккита атом орбиталдан битта «боғловчи» ва битта «бўшаштирувчи» молекуляр орбитал ҳосил бўлади. Бу икки хил орбиталдан ташқари яна «боғламовчи орбиталлар» ҳам ҳосил бўлиши мумин.

Кимёвий реакциянинг механизми деганимизда нимани тушунмоқ керак?

Буни тушунтириш учун мисол тариқасида метан билан хлор ўзаро реакцияга киришиб, водород хлорид ва хлороформ ҳосил қилиш жараёнини кўриб чиқамиз:

$$CH_4+Cl_2 \longrightarrow CHCl_3+HCl$$

Шу реакциянинг механизми деганда қандай тарзда Cl—Cl ва C—H боғланишлар узилади-ю, уларнинг ўрнига қандай қилиб H—Cl ($CHCl_3$ таркибидаги) C—Cl боғланишлар келиб чиқади, деган саволга бериладиган жавоб — айни реакциянинг механизмини билдиради. Реакция механизмини кимёвий кинетика ёрдамида тушуниб олиш мумкин.

Савол ва топшириқлар

1. Кимёвий боғланиш қандай катталиклар билан тавфсифланади?

2. Эркин радикал, ион, молекула тушунчаларига таъриф беринг? Кимёвий боғланишни тушунтиришда қандай икки кучни эътиборга олиш керак?

3. Кимёвий боғланиш ҳақида қандай назариялар мавжуд? Коссель ва Льюис назарияларининг фарқи нимадан иборат?

4. Ионланиш потенциали, электронга мойиллик, электрманфийлик (НЭМ)ни аниқлашда Малликен ва Полинг усулларини айтиб беринг.

5. Борн-Габер цикли нимадан иборат? Кимёвий боғланиш турлари ҳақида гапириб беринг.

6. Ковалент ва қутбли боғланиш ҳамда уларнинг хоссалари, валент боғлар, гибридланиш назариялари ҳақида нималарни биласиз?

7. SO_2Cl_2, $POCl_3$, $COCl_2$ нинг график формулаларини ёзиб беринг.

8. Натрий сульфатнинг кристалл гидратларидан бирини сувсизлантирилганда унинг дастлабки оғирлиги 47% камайган. Бу кристаллгидратнинг формуласини ёзинг.

9. Кўпчилик *p*-элементлар икки хил валентлик намоён этади; агар биринчиси ўша элемент жойлашган группа рақамига тенг бўлса, иккинчиси ундан иккита кам бўлади. Сабабини тушунтириб беринг.

10. H_3O^+, NH_4^+, $Fe(C_6H_5)_2$, $Fe(CO)_5$, $Cr(C_6H_5)_2$, $(AlCl_3)_2$ таркибли заррачаларда марказий ион қандай валентликка эга?

11. Таркибида жуфтлашмаган электронлари бўлган *d*-элементлар бирикмалари (масалан, $MnCl_2$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$)ни эркин радикаллар жумласига киритиш мумкинми?

12. Оксидланиш даражаси, валентлик, ион заряди тушунчалари орасида қандай фарқ бор? Бу фарқларни NH_3, NH_4^+, N_2H_4, HNO_3, N_2O каби молекула ва ионлар мисолида тушунтиринг.

13. Молекуляр орбиталлар ҳосил бўлишида қандай факторлар аҳамиятга эга эканлигини айтиб беринг.

14. σ-, π-, δ— боғланишлар қандай ҳосил бўлади?

15. F_2, C_2, CO, NO, HF ларнинг молекуляр орбиталлари назарияси асосида тузилиш формулаларини ёзинг.

16. sp^3-, sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^2f, $sp^3d^2f^2$ — гибридланишнинг қайси бири даврий системанинг II, III ва IV давр элементларида учрайди?

17. Нима учун NH_3 нинг диполь моменти — 0,5, NF_3 ники 0,07 Кл.м га тенг?

VI БОБ

КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

VI.1. Реакция тезлиги

Кимёвий жараёнлар тезлиги ҳақидаги таълимот *кимёвий кинетика* деб аталади.

Кимёвий реакция тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанади. Концентрация ҳажм бирлигидаги модда миқдоридир. Масалан, 100 литр газда 2 моль карбонат ангидрид аралашган бўлса, карбонат ангидриднинг концентрацияси $\frac{2}{100} = 0{,}02$ моль·л$^{-1}$ бўлади. Шундай қилиб, кимёвий реакция тезлигини ўлчашда моддалар концентрациясини моль·л$^{-1}$ ҳисобида, вақт бирлиги эса секунд, минут, соат, суткалар ҳисобида олинади. Реакция тезлиги унда иштирок этаётган қайси модда миқдорини ўлчаш қулай бўлса, ўша модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади. Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси реакция давом этган сари камаяди; маҳсулотларники, аксинча, ортиб боради. Кўпинча дастлабки моддалар концентрациясининг камайишидан фойдаланилади. Масалан, агар реакциянинг тезлиги минутига

0,3 моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$ бўлса, 1 литрдаги дастлабки модданинг концентрацияси ҳар минутда 0,3 моль камаяди. Натижада ҳар бир вақт бирлигида реакция турлича тезликда боради. Шунинг учун реакциянинг ҳақиқий тезлиги (ёки айни ондаги тезлиги) ва ўртача тезлиги деган тушунчалар киритилган. Агар модда концентрациясининг чексиз қисқа вақт $d\tau$ ичида ўзгарган чексиз кичик миқдори dc бўлса, реакциянинг ҳақиқий тезлиги:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau} \qquad \text{(VI.1)}$$

билан ифодаланади. Агар модданинг концентрацияси τ_1 дан τ_2 га қадар ўтган маълум вақт ичида C_1 дан C_2 қадар ўзгарса реакциянинг ўртача тезлиги:

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} \qquad \text{(VI.2)}$$

бўлади.

Реакциянинг тезлиги доимо *мусбат қийматга* эга. Шунга кўра, агар реакциянинг тезлиги дастлабки моддалардан бирининг концентрацияси ўзгариши билан ўлчанса $\frac{dc}{d\tau}$ олдида минус (—) ишора, реакция маҳсулотларидан бирининг концентрацияси ўзгариши билан ўлчанганда эса плюс (+) ишора қўйилади.

Кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг табиатига, температурага, дастлабки моддалар концентрацияларига, босимга, катализаторнинг иштирок этиш-этмаслигига, моддалар сиртининг каттакичиклигига, эритувчи табиатига, ёруғлик таъсирига ва бошқа факторларга боғлиқ.

VI.2. Реакция тезлигига концентрациянинг таъсири

Реакция тезлигига реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари катта таъсир кўрсатади. Гомоген (бир жинсли) системалар қаторига, масалан, газлар аралашмаси, туз ёки қанд эритмаси (умуман эритмалар) киради. Физик ёки кимёвий хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқ қиладиган ва бир-биридан чегара сиртлари билан ажралган икки ёки бир неча қисмлардан тузилган система гетероген (кўп жинсли) система деб аталади. Масалан, сув билан муз, ўзаро аралашиб кетмайдиган икки суюқлик (бир идишдаги симоб ва сув) ва қаттиқ жисмларнинг аралашмалари гетероген системалардир.

Гетероген системанинг бошқа қисмларидан чегра сиртлари билан ажралган гомоген қисми фаза деб аталади. Демак, гомоген система — бир фазадан, гетероген система эса — бир неча фазадан иборат.

Реакция тезлигига концентрациянинг таъсир этиш сабаби шундаки, моддалар орасида ўзаро таъсир пайдо бўлиши учун реакцияга киришувчи моддаларнинг заррачалари бир-бири билан тўқнашади. Лекин тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам кимёвий реакцияга олиб келавермайди; барча тўқнашишларнинг оз қисмигина реакцияга олиб келади. Вақт бирлиги ичида юз берадиган тўқнашишларнинг сони ўзаро тўқнашаётган заррачаларнинг концентрацияларига пропорционал бўлади. Бу сон қанчалик катта бўлса, моддалар орасидаги ўзаро таъсир шунчалик шиддатли бўлади, яъни кимёвий реакция шунчлик тез боради.

VI.3. Массалар таъсири қонуни

Кимёвий реакция тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционалдир. Кимё учун ниҳоятда муҳим бўлган бу қоида 1867 йилда норвегиялик икки олим К. Гульберг ва П. Ваге томонидан кашф этилган бўлиб, массалар таъсири қонуни деб аталади. Бу қонунга мувофиқ $A+B \rightarrow C$ реакцияси учун:

$$V=k[A]\cdot[B] \qquad \text{(VI.3)}$$

бўлади, бу ерда V — реакция тезлиги (кузатилган тезлик), [A], [B] — реакцияга киришаётган (A ва B) моддаларнинг моль·л$^{-1}$ билан ифодаланган концентрацияси, k — тезлик константаси. Агар A=B=1 бўлса,

$$V=k$$

бўлади; демак — k реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари 1 моль·л$^{-1}$ га тенг бўлгандаги реакция тезлиги, яъни солиштирма тезликдир. k нинг қиймати реагентларнинг (реакцияга киришаётган моддаларнинг) табиатига, температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, концентрацияга боғлиқ эмас. Реакцияларнинг тезликлари k нинг қийматлари билан таққосланади.

Агар реагентларнинг стехиометрик коэффициентлари бирдан бошқа сонга тенг бўлса, масалан:

$$aA+bB \rightarrow cC$$

учун массалар таъсири қонунининг математик ифодаси қуйидагича бўлади:

$$V=k[A]^a\cdot[B]^b \qquad (VI.4)$$

Массалар таъсири қонунидан фойдаланиб, концентрациянинг ўзгариши билан тезликнинг ўзгаришини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол. $2NO+O_2=2NO_2$ реакцияда аралашманинг ҳажми босим таъсирида икки марта камайтирилади; тезлик қандай ўзгаради?

Е ч и ш : ҳажмнинг ўзгаришидан олдин, NO ва O_2 нинг концентрациялари *а* ва *в* га тенг бўлсин. Бу ҳолда:

$$V=k[NO]^2[O_2] \text{ ёки } V=k\cdot a^2\cdot в$$

бўлади, ҳажмнинг икки марта камайиши натижасида концентрация икки марта ошади; энди [NO] ўрнига 2[NO] ва O_2 ўрнига $2[O_2]$ олиш керак:

$$V=k(2a)^2(2в)=8ka^2в$$

Демак, тезлик 8 марта ортади.

Гомоген системаларда борадиган реакциялар учун иккинчи мисол тариқасида 448°С да буғ ҳолдаги йод билан водороднинг ўзаро таъсир реакциясини кўриб чиқамиз:

$$H_2+I_2 \rightarrow 2HJ$$

Бу реакция тезлиги:

$$V=k[H_2][J_2]$$

дир. Аввалги тезлиги 0,005 моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$ бўлган реакция бораётган идишда водороднинг концентрациясини 2 марта, йоднинг концентрациясини 3 марта оширсак, реакция тезлиги 6 марта ортади:

V_1=0,005 моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$, V_2=0,005·2·3=0,03моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$

VI.4. Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Атом ва молекулалар қўзғалган ҳолатга ўтганда уларнинг реакцияга киришиш қобилияти кучаяди. Заррачаларни қўзғалтириш учун, масалан, температурани ошириш, босимини кўпайтириш, реакцияга киришаётган моддаларга рентген нурлари, ультрабинафша нурлар, γ-нурлар, баъзан оддий нур таъсир эттириш керак бўлади.

Температура ҳар 10°С ошганда реакциянинг тезлиги 2—4 марта ортишини дастлаб Я. Вант-Гофф тажриба асосида таърифлади. Фараз қилайлик, бирор реакциянинг тезлиги ҳар 10°С да 2 марта ёки 100% ортсин. Агар 0°С да реакция тезлиги 1 га тенг бўлса, 10°да 2 га, 20°да 4 га, 30°да 8 га, 40°да 16 га, 50°да 32 га, 60° да 64 га, 70° да 128 га, 80° да 256 га, 90° да 512 га, 100° да 1024 га тенг бўлади. Демак, температура арифметик прогрессия билан ортганда реакция тезлиги геометрик прогрессия билан ортади. Температура 100° ортганда реакция тезлиги 1000 марта ортади. Агар 0° даги тезликни V_0 билан, t даги тезликни V_t билан белгиласак, реакция тезлигининг температура билан ўзгариши:

$$V_t = V_0 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10^\circ}} \qquad \text{(VI.5)}$$

тенглама билан ифодаланади: бу ерда, γ — температура 10°С кўтарилганда **реакция тезлигининг неча марта ортишини кўрсатувчи сон реакциянинг температура коэффициенти** деб аталади.

Реакция тезлигига температуранинг таъсирини кўрсатиш учун натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3$ билан сульфат кислота эритмаларининг ўзаро реакциясини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + H_2O$$

Реакция 20° ва 30°С да ўтказилади. Унда олтингугурт ҳосил бўлиши сабабли эритма лойқаланади. 30°С да реакция 20°С дагига нисбатан 2 марта кам вақт ичида тугайди.

Кимёвий реакцияни бошлаш учун уни турли нурлар билан ёритиш (фотокимёвий таъсир кўрсатиш) ҳам мумкин.

Сўнгги йилларда одатдаги физик таъсирлар қаторига моддага лазер нури юбориш ҳам қўшилди. Лазер фотокимёвий ёки соф термик таъсир этиши мумкин. Тиниқ бўлмаган қаттиқ жисмлар лазер нури билан ёритилганда, улар бир лаҳзада эриб кетади; агар лазер нур жуда кучли қувватда берилса, модда плазмага айланади. Кремний билан водород аралашмаси лазер билан ёритилганда SiH_4 ҳосил бўлган. Лазер таъсирида графитдан олмос синтези амалга оширилган. Лазер нурларидан моддаларни сифат ва миқдорий анализ қилишда, кимёвий реакциялар механизмини ўрганишда кенг фойдаланилмоқда.

Рентген нурлари, гамма нурлар, катта энергияга эга бўлган нейтронлар оқими ва ҳоказо бошқа нурлар — моддаларга таъсир этиб, уларда ионлар ҳосил қилади. Ана шундай ионлаштирувчи нурлар таъсирида содир бўладиган кимёвий жараёнлар — радиацион кимёвий жараёнлар деб аталади, уларни кимёнинг радиацион кимё номли соҳаси текширади. Баъзи моддаларга механик таъсир этиш (майдалаш, эзиш, вальцовка ва ҳоказо) ҳам реакция бошланишига сабаб бўлади. Бу соҳа механокимё деб аталади.

VI.5. Кимёвий реакциянинг активланиш энергияси

Кимёвий реакция содир бўлиши учун заррачалар ўзаро тўқнашиши керак.

Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, молекулалар орасида бўладиган тўқнашишлар сони абсолют температуранинг квадрат илдизига тўғри пропорционалдир; шунинг учун 10°С да борадиган реакцияни 20°С да ўтказилса, тезлик тахминан 2% ортиши керак эди. Аммо реакция тезлиги температуранинг кўтарилиши билан жуда тез ортади; температура 10°С кўтарилганда тезлик 100—200% ортади. Ундан ташқари, баъзи моддалар одатдаги температурада узоқ вақт аралаш ҳолда бўлса ҳам, улар орасида кимёвий реакция содир бўлмайди. Лекин аралашма қиздирилса, реакция анча тез боради. Демак, турли реакцияларнинг тезлиги турлича бўлади.

Агар молекулалар орасида бўладиган ҳар қайси тўқнашиш натижасида кимёвий реакция борса, реакциялар жуда тез содир бўлиши керак эди.

Буларнинг ҳаммасини эътиборга олиб, массалар таъсири қонунига қўшимча сифатида, активланиш назарияси деб аталадиган назария киритилди. Бу назарияга биноан, *молекулалар орасида бўладиган барча тўқнашувлар натижасида кимёвий реакция вужудга келавермайди, фақат ортиқча энергияга эга бўлган актив молекулалар орасидаги тўқнашувлар реакцияни вужудга келтиради.* Бу назарияни Д. В. Алексеев, С. Аррениус ва бошқа олимлар ривожлантирдилар.

Демак, ҳар қайси тўқнашув натижасида реакция боравермайди, фақат актив молекулалар орасидаги тўқнашувлар натижасида реакция содир бўлади. Чунки икки заррача ўзаро тўқнашганда кимёвий реакция рўй бериши учун бу заррачалар орасидаги масофа электрон булутлар бир-

бирини қоплайдиган даражада кичик бўлиши керак. Шу вақтдагина электронларнинг бир моддадан иккинчи моддага ўтиши ёки қайта группаланиши ва натижада янги моддалар ҳосил бўлиши мумкин. Лекин заррачалар бир-бирига бу қадар яқин масофага келишига иккала заррачадаги электрон поғоналарнинг ўзаро итарилиш кучлари ҳалақит беради. Бу итарилиш кучларини катта энергияга эга бўлган актив заррачаларгина енга олади. Пассив заррачаларни актив ҳолатга ўтказиш учун энергия талаб қилинади. *Пассив заррачаларни актив ҳолатга ўтказиш учун уларга берилиши зарур бўлган қўшимча энергия айни реакциянинг активланиш энергияси деб аталади.* Активланиш энергияси кЖ·моль$^{-1}$ ёки эВ ҳисобида ифодаланади. Унинг сон қиймати актив молекулалар билан дастлабки моддалар ўртача энергия қийматлари орасидаги айирмага тенг.

Масалан, $2HJ \rightarrow H_2+J_2$ реакциянинг активланиш энергияси 188 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг: $H_2+I_2 \rightarrow 2HJ$ реакциянинг активланиш энергияси эса 168 кЖ·моль$^{-1}$ дир.

Реакциянинг активланиш энергияси қанчалик катта бўлса, реакция шунчалик секин боради.

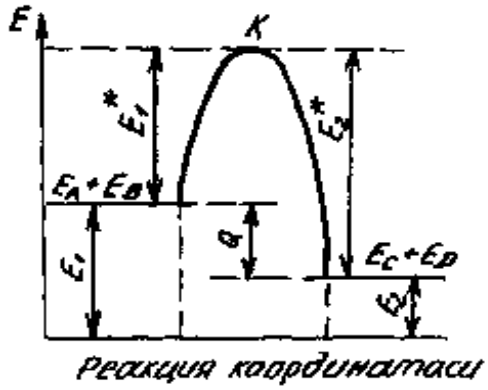
Активланиш энергияси реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг табиатига боғлиқ:

а) агар реакцияда иштирок этадиган иккала модда ҳам молекулалардан ташкил топган бўлса, бундай реакция учун активланиш энергияси 80—250 кЖ·моль$^{-1}$ чамаси бўлади.

б) агар реакцияга киришаётган моддаларнинг иккаласи қарама-қарши зарядли ионлар бўлса, активланиш энергияси 0—18 кЖ·моль$^{-1}$ бўлади.

в) эркин радикаллар иштирокида борадиган реакцияларда активланиш энергияси 0—9 кЖ·моль$^{-1}$ чамаси бўлади.

VI.1-расмда активланиш энергиясини топиш графиги тасвирланган. Бунда E_1 — системанинг реакциядан аввалги энергия тутуми E_2 — реакциядан кейинги энергия тутуми: E_1^* — тўғри реакциянинг активланиш энергияси: E_2^* — тескари реакциянинг активланиш энергияси: $Q=E_1-E_2$ реакциянинг иссиқлик эффекти, K — активланиш энергияси ёки «энергетик



VI.1-расм. Реакция давомида бошланғич моддалар ва маҳсулотлар энергиясининг ўзгариши ва активланиш энергиясининг катталиклари.

ғов»ни тасвирлайди. Система E_1 дан E_2 га тўғридан-тўғри ўта олмайди; бунинг учун у аввал ўзининг энергия тутуми қийматини K — га қадар етказиш керак, яъни «энергетик ғовни» босиб ўтиши лозим. Бунга эришиш учун система иссиқлик, ёруғлик ва энергиянинг бошқа турларини қабул қилиб актив ҳолатга ўтиши керак; чунки фақат актив зарраларгина «ғовдан» ўта олади.

VI.6. Активланиш энергиясини ҳисоблаш

С. Аррениус 1889 йилда реакциянинг тезлик константаси билан температура орасидаги боғланишни

$$K = Be^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (ёки } \ln k = \ln B - \frac{E_a}{RT} \qquad \text{(VI.6)}$$

тенглама билан ифодалади.

Бу ерда: k — реакциянинг тезлик константаси, B — айни реакция учун доимий қиймат. E_a — реакциянинг активланиш энергияси, R — универсал газ доимийлиги, T — Кельвин даражаларидаги температура, e — натураль логарифмлар асоси ($e \cong 2{,}7183$). $\ln x = 2{,}303 \lg x$ (чунки $\lg 10 = 2{,}303$).

Реакциянинг икки температура (T_2 ва T_1) даги тезлик константалари k_2 ва k_1 маълум бўлса, Аррениус тенгламасидан фойдаланиб, реакция учун активланиш энергиясини ҳисоблаш мумкин. Аррениус тенгламасини $\lg k_2$ ва $\lg k_1$ учун ёзиб, $\lg k_2$ дан $\lg k_1$ ни айириб ташласак, $2{,}303 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ келиб чиқади. Бундан E_a ни топамиз:

$$E_a = \frac{2{,}303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \text{ (кЖ} \cdot \text{моль}^{-1})$$

Мисол. Берилган реакциянинг тезлик константаси 20°С да $2 \cdot 10^{-2}$ га, 40°С да $3{,}6 \cdot 10^{-1}$ га тенг. Реакциянинг активланиш энергияси топилсин.

Е ч и ш . Температураларни абсолют шкалага ўтказамиз: $T_1 = 293$ К, $T_2 = 313$ К, $R = 8{,}314$ Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. У ҳолда: $2{,}303 \cdot 8{,}314 = 19{,}148$ Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ бўлади. Бундан:

$$E_a = \frac{19{,}148 \cdot 313 \cdot 293}{313 - 293} \lg \frac{3{,}6 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10} = 111{,}54 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

VI.7. Занжирли реакциялар

Валентликлари тўйинмаган актив заррачалар (эркин атом, радикал ва қўзғолган молекулалар) иштирокида кетма-кет бир хил босқичлар билан борадиган реакциялар занжир реакциялар деб аталади. Занжир реакцияларга керакли заррачанинг активланиши учун система ёруғлик квантини ёки бошқа нур ютиши лозим; лекин баъзан система ўзининг ички иссиқлик энергияси ҳисобига ҳам активлана олади. Ҳар қандай занжир реакцияни уч босқичдан иборат деб қараш мумкин: 1) занжирнинг вужудга келиши (ёки «бошлама реакция»), 2) реакциялар занжирларининг давом этиши ҳамда тармоқланиши ва 3) занжирнинг узилиши. Масалан: водород ва хлордан водород хлорид ҳосил бўлиш реакциясини, яъни тармоқланмаган занжир реакцияни кўриб чиқамиз. Бу реакция қуйидаги схема билан боради:

Дастлабки реакциялар: $Cl_2 + энергия \rightarrow 2Cl^*$

Занжирли реакция:
$$Cl^* + H_2 \rightarrow HCl + H^*$$
$$H^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^*$$
$$Cl^* + H_2 \rightarrow HCl + H^*$$ ва ҳоказо.

Занжирнинг узилиши:
$$Cl^* + Cl^* \rightarrow Cl_2$$
$$H^* + H^* \rightarrow H_2$$
$$H^* + Cl^* \rightarrow HCl$$

Демак, энг аввал хлор молекуласи энергия таъсиридан иккита актив атомга ажралади, актив хлор атоми водород молекуласи билан реакцияга киришиб, водород хлорид молекуласини ва актив водород атомини ҳосил қилади; бу атом бошқа хлор молекуласи билан реакцияга киришиб яна водород хлорид ва актив хлор атомини ҳосил қилади; бу жараён занжир узилгунча давом этади.

Занжирли реакциялар бир неча хусусиятларга эга, чунончи: а) ниҳоятда оз миқдордаги катализатор ҳам реакцияга кескин таъсир кўрсатади; б) занжирли реакция тезлиги идиш диаметрига боғлиқ бўлади (идиш диаметри кичиклашганда реакция тезлиги камаяди); в) реакцион муҳитга қаттиқ жисм киритилганда реакция секинлашиб кетади; г) занжирли реакциялар маълум бир вақт ўтгач бошланади; дастлаб биргина Cl_2 нинг активланиш жараёни туфайли ўртача олганда 100000 молекула HCl ҳосил бўлади. Жараён натижасида актив заррачалар миқдори критик массага эришганида портлаш рўй беради. Занжирли жараён таркибидаги ҳар қайси оддий (элементар) реакция занжир

звеноси дейилади. Агар занжирнинг бир звеносидан биргина актив заррача ўрнига бошқа битта актив заррача ҳосил бўлса, тармоқланмаган занжир реакцияга эга бўламиз. Агар бир актив заррача ўрнига иккита ёки бир неча янги актив заррача бунёд бўлса, тармоқланган занжирли реакция юзага келиб чиқади. Тармоқланган занжирли жараёнига мисол тариқасида H_2 ва O_2 орасидаги реакцияни келтириш мумкин.

Актив заррачалар бир-бири билан бирикканда (масалан):

$$H^* + Cl^* \rightarrow HCl;\ Cl^* + Cl^* \rightarrow Cl_2;\ H^* + H^* \rightarrow H_2$$

реакциялар занжири узилиши мумкин. Актив заррачалар радикаллар идиш деворига урилганда ҳам занжир узилади, чунки заррачанинг ортиқча энергияси идишга ўтади, заррача одатдаги ҳолатига қайтади.

Занжирли реакциялар кенг тарқалган реакциялар жумласига киради. Газларда борадиган ёниш реакциялари, крекинг реакциялари, тўйинмаган углеводородларнинг полимерланиш жараёнлари, портлаш реакциялари занжирли реакцияларидир. Атомнинг ядро энергиясидан фойдаланишда ҳам занжирли жараёнлар жуда катта аҳамиятга эгадир. Занжирли реакциялар назариясининг ривожланишига Нобель мукофоти лауреати акад. Н. Н. Семенов ва унинг ҳамкорлари жуда катта ҳисса қўшганликларини алоҳида таъкидлаб ўтамиз.

VI.8. Оддий ва мураккаб реакциялар

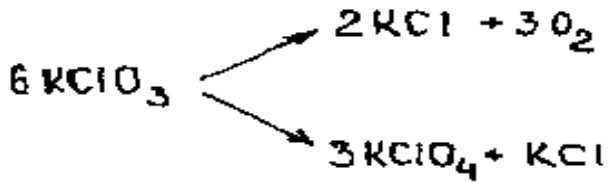
Агар реакция ўзининг стехиометрик тенгламасига мувофиқ биргина босқичда борса, бундай реакция оддий реакция деб аталади. Бинобарин, оддий реакциянинг кинетик тенгламаси фақат битта тезлик константаси билан тавсифланади.

Кўпгина кимёвий реакциялар анча мураккаб тарзда боради, чунки кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет, қўшма ва қайтар равишда боради. Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимоти уни ташкил қилган ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил боради, деган фаразга асосланган. Уларнинг ҳар қайсиси массалар таъсири қонунига бўйсунади.

Параллель реакцияларда дастлабки моддалар икки ёки бир неча йўналишда ўзаро таъсир этиб, айни вақтда

$A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ схемага мувофиқ, бир неча маҳсулот ҳосил бўлади.

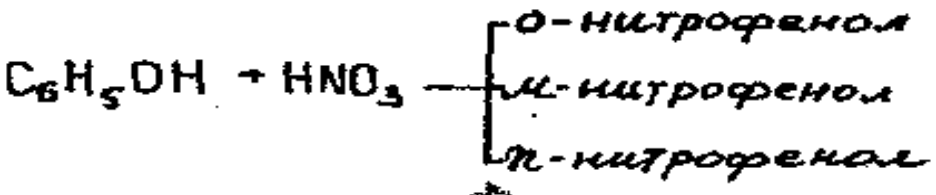
Калий хлоратнинг қиздирилганда парчаланиши параллел реакциялар учун мисол бўла олади:



ёки

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

Баъзи радиоактив элементлар ҳам параллел равишда икки йўналишда парчаланади. Параллел реакцияар кўпинча органик кимё соҳасида учрайди. Масалан, фенолни нитрат кислота билан нитролашда нитрогруппа *орто*-ёки *мета*-, ёҳуд *пара*-ҳолатни эгаллаши мумкин:



Мураккаб реакцияларни ташкил қилувчи оддий реакциялар параллел равишда бораётган бўлса, бу мураккаб реакциянинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг бўлади.

Агар бирор реакциянинг айни шароитда икки ёки уч йўналишда бориши учун термодинамик жиҳатдан имконият бўлса, бу жараёнлардан қайси бирининг тезлиги ортиқроқ бўлса, ўша жараён афзал бўлади ва у туфайли ҳосил бўлган маҳсулотнинг нисбий миқдори ортиқ бўлади.

Агар параллель равишда бораётган реакциялардан бирининг тезлиги катта бўлса, у реакция асосий реакция деб, қолгани эса *ёнаки реакциялар* деб аталади. Амалда, тезлигидан қатъи назар, бизга керакли маҳсулот ҳосил қиладиган реакция *асосий реакция* ҳисобланади.

Параллел реакциялар шароитини (температура, эритувчи ва катализаторларни) ўзгартириш йўли билан жараённи керакли йўналишга ўзгартириш мумкин.

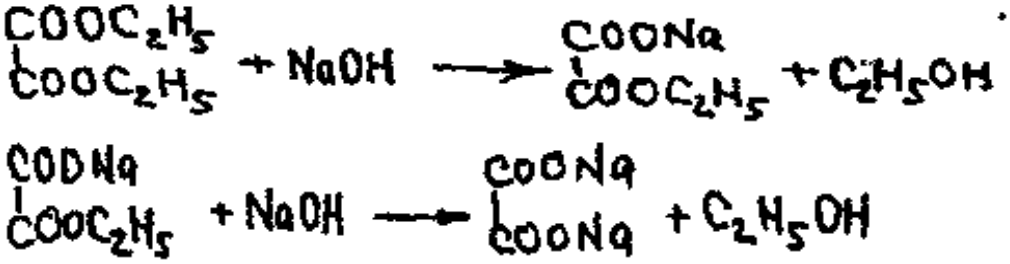
Кетма-кет борадиган (консекутив) реакциялар бир неча кетма-кет босиқчда борадиган реакциялардир. Бундай реакцияларда оралиқ моддалар ҳосил бўлади.

Агар жараённинг айрим босқичларини А, В ва С билан, А босқичнинг В босқичга ўтишидаги тезлик константасини k_1 билан, В босқичнинг С босқичга ўтишидаги тезлик константасини k_2 билан ишораласак, кетма-кет реакцияларнинг схемаси:

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

шаклида ёзилади.

Кетма-кет борадиган реакцияларда умумий жараённинг тезлиги энг секин борувчи босқич тезлиги билан ўлчанади. Кетма-кет реакциялар жуда кўп учрайди. Масалан, диэтилоксалатнинг ишқорлар билан совунланиш реакцияси кетма-кет реакциялардандир. Бу реакция икки кетма-кет босқичда боради:



Туташ (қўшма ёки индукцияланган) реакциялар деб бир муҳитда борадиган ва бир-бирига таъсир кўрсатадиган икки реакцияга айтилади. Булардан бири фақат иккинчиси билан биргаликда бора олади. Масалан, водород пероксид темир(II) сульфатни оксидлай олади, лекин ёлғиз ўзи водород йодидни оксидламайди, аммо $FeSO_4$ оксидланаётган идишда HI ҳам оксидланади. Кислород Na_2SO_3 ни оксидлайди, лекин $NaHASO_3$ ни оксидламайди, аммо Na_2SO_3 ва $NaHASO_3$ аралашмаси кислород таъсиридан тез оксидланади. Индиго эритмасининг ёлғиз ўзи кислород таъсирида оксидланмайди; лекин бу эритмага бензальдегид қўшилса, бензальдегид оксидланиб бензой кислотага айланади ва шу билан бир вақтда индиго ҳам оксидланиб, изатинга ўтади, натижада эритма рангсизланади.

Туташ реакциялар умумий тарзда қуйидаги схема билан кўрсатилади:

$$A+B \rightarrow M \qquad (VI.7)$$
$$A+C \rightarrow N \qquad (VI.8)$$

Бу реакцияларнинг биринчиси ёлғиз ўзи бора олмайди, фақат II реакция билан бирга боради; яъни I реакция

II реакция таъсиридан индукцияланади. II реакциядаги С модда I реакциянинг *индуктори* деб аталади: иккала реакция учун умумий бўлган А модда *актор*, I реакциядаги В модда *акцептор* номи билан юритилади. Қўшма (туташ) реакцияларнинг бориш сабаби шундаки, бу реакциялар бораётган вақтда иккала реакцияга ҳам таъсир этадиган оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади. Туташ реакциялар кинетикасини 1905 йилда Н. А. Шилов мукаммал ўрганган ва бу ҳодиса «кимёвий индукция» деб аталади. Қўшма реакциялар жуда кўп учрайди.

Қайтар реакциялар икки қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир. Қайтар реакциянинг тезлиги тўғри ва тескари йўналишда бораётган реакцияларнинг тезликлари орасидаги айирмага тенг. Қайтар тарзда борадиган:

$$aA+вB \rightleftarrows nC+pD$$

реакциянинг тезлиги:

$$V_{ўиг}=k[A]^a\cdot[B]^в; \quad V_{чап}=k_2[C]^n\cdot[D]^p$$

бўлади, бу ерда k_1 ва k_2 тўғри ва тескари реакциянинг тезлик доимийлари, [A], [B], [C], [D] эса — A, B, C ва D моддаларнинг моляр концентрациялари. Бу бобда мувозанат ҳолатидан жуда узоқ шароитда борадиган реакцияларни қараб чиқдик, шунинг учун тескари жараённинг тезлигини эътиборга олмадик ва реакция тезлигини (VI.4) формула кўринишида ифодаладик. Аслида, айниқса, мувозанат ҳолатига яқин шароитда тескари жараён тезлигини ҳам эътиборга олиш керак.

Қайтар реакцияда вақт ўтиши билан А ва В сарфланиб, С ва D йиғила боради. Шунга кўра, массалар таъсири қонунига мувофиқ, тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги ортиб боради. Бу иккала тезлик тенглашганида кимёвий мувозанат қарор топади.

VI.9. Катализ

Реакция тезлигини ўзгартирадиган, лекин реакция натижасида кимёвий жиҳатдан ўзгармайдиган модда *катализатор* деб, реакция тезлигининг катализатор таъсиридан ўзгариши эса *катализ* деб аталади. Масалан:

$$2Fe(SCN)_3+2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2Fe(SCN)_2+2NaSCN+Na_2S_4O_6$$

реакцияси жуда оз миқдор $CuSO_4$ таъсирида кескин равишда тезлашади. Катализатор фақат кимёвий жиҳатдан

ўзгармайди, аммо унинг физик ҳолати ўзгариши мумкин. Кўпинча катализаторнинг таъсири реакция тезлигини оширади. Реакция тезлигини пасайтирадиган моддаларни манфий катализатор ёки ингибиторлар деб юритилади; масалан, сульфит кислота (ва унинг тузлари) эритмасига глицерин, этил спирт ёки қалай (II) хлорид қўшилса, сульфитнинг ҳаво кислороди таъсирида оксидланиш кескин пасайиб кетади.

Барча каталитик жараёнлар гомоген ва гетероген катализга бўлинади. Гомоген катализда реакцияга киришадиган моддалар ҳам, катализатор ҳам бир фазада (газ ҳолатида ёки эритмада) бўлади.

Газ фазада содир бўладиган каталитик реакция учун мисол тариқасида ацетальдегиднинг парчаланиш реакциясини келтириш мумкин:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4+CO$$

Бу реакция катализатор иштирок этмаганида 773°К да кетади; лекин катализатор сифатида йод ишлатилса, 673°К да содир бўлади. Яна қизиғи шундаки, ишлатилган йод концентрацияси реакция давомида аста-секин ўзининг аввалги миқдоригача тикланади.

SO_2 нинг SO_3 га қадар оксидланиш реакцияси газ фазада азот оксидлари иштирокида хийлагина тезлашади. Уни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$2SO_2+[2NO_2] \rightarrow 2SO_3+[2NO]$$
$$[2NO]+O_2 \rightarrow [2NO_2]$$

умумий реакция: $2SO_2+O_2 \rightarrow 2SO_3$ кўринишга эга.

Гомоген каталитик реакцияларни кўп ҳолда деярлик паст температураларда, яъни «юмшоқ» шароитда амалга ошириш мумкин.

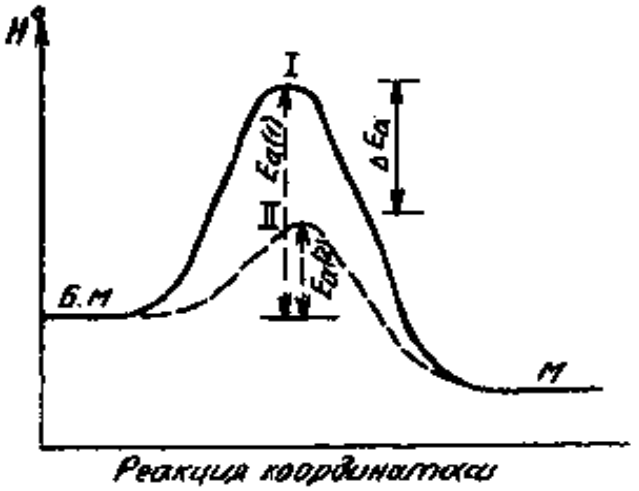
Гетероген катализда реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор бошқа-бошқа фазаларда бўлади. Масалан, CO нинг ёниш реакцияси $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$ жуда оз миқордаги сув буғи иштирокида тезлашади; бу реакция газ фазада боради. Бу катализ гомоген катализдир. Аммиак синтези $N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ реакциясининг тезлиги темир иштирокида, углеводородларнинг гидрогенланиш реакцияси никель иштирокида тезлашади. Бу ҳолларда биз гетероген катализга эга бўламиз. Каталитик жараёнларнинг муҳим ҳусусиятлари қуйидагилардан иборат: 1) катализатор жуда оз миқдорда бўлганда ҳам реакция тезлигини ҳийлагина ўзгар-

тиради; 2) катализатор реакцияда иштирок этганида кимёвий мувозанатни силжитмайди; лекин у мувозанат ҳолатининг қарор топиш тезлигини оширади; 3) ҳар қайси катализатор маълум бир реакцияни ёки бир неча реакцияларни тезлатади (сув, платина, никель каби моддалар катализатор сифатида ишлатилади); 4) катализатор реакциянинг активланиш энергиясини пасайтиради. Масалан, газ фазада $2N_2O \rightarrow 2N_2+O_2$ реакциясининг активланиш энергияси 244,8 кЖ·моль$^{-1}$ га тенг; катализатор (платина) иштирокида бу реакциянинг активланиш энергияси 136 кЖ·моль$^{-1}$ қадар камаяди, натижада реакция тезлашади; 5) баъзи моддалар катализаторга аралаштирилганда унинг каталитик таъсири кучаяди; бундай моддаларни *промоторлар* деб аталади. Масалан, аммиак синтезида катализатор сифатида ишлатиладиган темирга ишқорий металл ва алюминий оксидлари қўшилса, темирнинг каталитик таъсири кучаяди; 6) баъзи моддалардан катализаторга озгина қўшилса, унинг каталитик активлиги кескин пасайиб кетади. Бундай моддалар *каталитик заҳарлар* дейилади.

Катализаторни заҳарлаш учун керак бўладиган заҳарнинг миқдори катализатор сиртини бир қават молекулалар билан қоплаш учун керак бўладиган миқдорга қараганда анча кам бўлади. Бу ҳол катализатор сирти реакция тезлигини оширишда тўлиқ иштирок этмаслигини, ҳамда унинг баъзи қисмларигина актив эканлигини тасдиқлайди. *Катализаторнинг* бу нуқталари унинг *актив марказлари* дейилади. Каталитик заҳарлар жумласига CO, As, HCN, $HgCl_2$, H_2S, $Hg(CN)_2$ ва бошқалар киради.

Катализ ҳақидаги назариялар. Катализ ҳодисасини мукаммал текшириш шуни кўрсатдики, катализатор иштирокида реакция тезлигининг ортишига асосий сабаб **реакция учун керак бўлган активланиш энергиясининг камайишидир.**

VI.2-расмда реакциянинг катализатор иштирокида ва иштирок этмаган ҳолдаги энергетик ҳолатларининг реакция давомида ўзгариши кўрсатилган. Бу ерда E_a(1) ва E_a(2) — шу реакцияларнинг активланиш энергиялари.



VI.2-расм. Катализатор иштирок этмаган (1) ва иштирок этган (2) реакцияларнинг энергетик ҳолатларининг реакция давомида ўзгариши. E_a(1) ва E_a(2) — шу реакцияларнинг активланиш энергиялари.

рок этмаган ҳолатдаги (I чизиқ) ва катализатор иштирок этган ҳолдаги (II чизиқ) энергетик диаграммалари келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, реакциянинг активланиш энергияси ΔE_a қадар пасаяди. Натижада реакция тезлашади.

Гомоген катализда катализатор реакция учун олинган моддалар билан бирикиб, реакцияга осон киришадиган оралиқ маҳсулотлар ҳосил қилади. Шу сабабли реакциянинг активланиш энергияси пасаяди, чунки оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган катализ жараёни бирин кетин борадиган бир неча босқичдан иборат бўлади. Ҳар қайси босқичнинг активланиш энергияси умумий жараённинг активланиш энергиясидан кичик бўлади. Бошқача айтганда, реакциянинг «энергетик ғови» бир неча «кичик ғовларга» ажралади: реакцияга киришувчи заррачалар кетма-кет «кичик ғовларни» осонлик билан енгиб ўтади. Демак, катализатор реакция охирида ўз таркиби ва миқдорини ўзгартирмаса ҳам реакциянинг оралиқ босқичларида иштирок этади. $A+B \rightarrow AB$ реакцияси ўз-ўзича жуда суст бориб, катализатор (К) иштирокида тез кетади. Реакциянинг тезлашишига сабаб реакциянинг оралиқ босқичида катализаторнинг иштирок этишидир:

$$A+K \rightarrow AK$$
$$AK+B \rightarrow AB+K$$
$$\overline{A+B+K \rightarrow AB+K}$$

Бу схема катализаторнинг реакция охирида кимёвий жиҳатдан ўзгармай қолишини ва реакция тезлигининг катализатор миқдорига пропорционал эканлигини кўрсатади.

Гетероген катализда реакция учун керакли активланиш энергиясининг пасайишини оралиқ моддалар ҳосил бўлиши ва реакция учун олинган моддаларнинг аввал катализатор сиртига (аслида сиртнинг актив марказларига) йиғилиши (адсорбция қилиниши) билан изоҳ этиш мумкин. Гетероген катализда кимёвий реакция асосан катализатор сиртида боради. Реакция учун олинган моддалар таркибидаги баъзи атомларга катализатор атомлари таъсир этиши натижасида баъзи боғлар узилиши мумкин. Эркин атомлар ҳосил бўлиб, улар реакцияга осонроқ киришади. Натижада реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиши тезлашади. Бу ҳолда ҳам оралиқ маҳсулотларнинг тузилиши,

таркиби, реакция учун олинган моддалар табиати, катализатор табиати, катализатор сиртининг қандай эканлиги ва ташқи шароитлар катта аҳамиятга эга.

Катализ халқ хўжалигида кенг қўлланилади. Аммиак, сульфат кислота, синтетик ёқилғи, синтетик каучуклар, турли-туман пластик массалар катализаторлар иштирокида ҳосил қилинади.

Жуда кўп ҳолларда гомоген ва гетероген реакциялар занжирли реакция механизми орқали содир бўлади.

Гетероген катализ саноатда кенг қўлланилади. Масалан, сульфат кислота олишнинг контакт усули SO_2 нинг O_2 билан қаттиқ катализатор сиртида оксидланишига асосланган; бунда самарали катализатор сифатида Г. К. Боресков томонидан таклиф қилинган — силикагель сиртига жойланган V_2O_5 билан K_2SO_4 аралашмаси қўлланилади; II-мисол: аммиакни азот ва водороддан синтез қилишда катализатор сифатида $K_2O+Al_2O_3$ дан иборат промоторга эга ғовакли металл ҳолдаги Fe дан фойдаланилади.

Умуман, катализ ҳодисаси кўпгина кимёвий жараёнларда муҳим ўрин тутади. Ҳайвон ва ўсимлик организмларидаги биологик жараёнлар органик катализаторлар — ферментлар ёрдамида амалга ошади. Реакцияга киришаётган системага катализатор қўшилганда кимёвий жараён тезлашса, мусбат катализ, реакция секинлашса, манфий катализ дейилади.

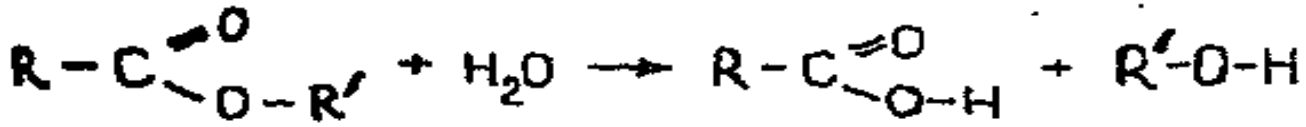
Каталитик реакциялар гомоген, микрогетероген ва гетероген бўлиши мумкин.

VI.10. Кислота-асос ва оксидловчи-қайтарувчи катализаторлар

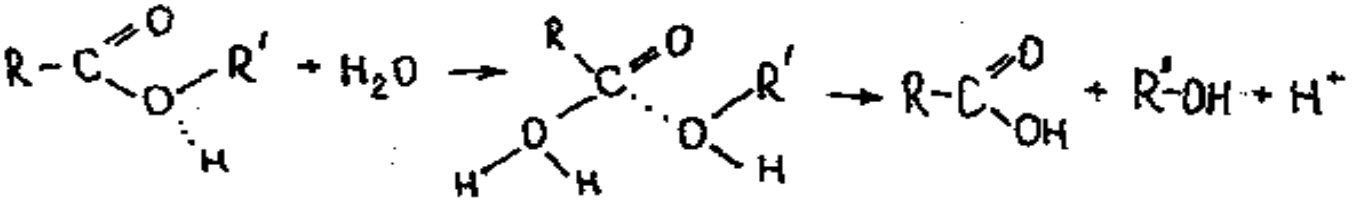
Реакция вақтида дастлабки моддаларда содир бўладиган ҳодисаларнинг табиатини назарга олиб,барча каталитик жараёнларни: кислота-асослик ва оксидланиш-қайтарилишли катализлар деб икки турга ажратилади.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, ҳар қандай реакция оралиқ маҳсулот, бошқача айтганда, актив комплекс ҳосил бўлиши билан амалга ошади.

Кислота-асослик катализда актив комплекснинг ҳосил бўлишида баъзан протонлар реагентларга ўтади, баъзан аксинча, протонлар реагентлардан катализаторларга ўтади. Катализаторлар ўзининг асли ҳолига қайтишида реагентлар катализаторларга протон бериб, уни қайтаради. Масалан, мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакцияси:



да катализатор сифатида кислота (протонлар манбаи) иштирок этади, чунки протонланган (яъни ўзига водород ионн қўшиб олган) мураккаб эфир осонгина гидролизга йўлиқади:



Натижада мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакцияси тезлашади, бинобарин, каталитик жараён юзага чиқади (эфирга протон қўшилишини $A+H_3O^+ \rightarrow AH^+ + H_2O$ тенглама кўринишида ифодалаш мумкин, бу ерда: A — мураккаб эфир).

Оксидланиш-қайтарилиш жараёни билан содир бўладиган катализда актив комплекс ҳосил бўлишида катализаторлардан реагентларга ёки, аксинча, реагентлардан катализаторларга электронлар кўчади. Масалан, водород пероксиднинг парчаланиш реакцияси темир ионлар (Fe^{2+}) иштирокида тезлашади. Бу реакция бир неча босқич билан амалга ошади. Биринчи босқичда ниҳоятда юқори реакцион қобилиятга эга (ўзида битта тоқ электронга эга) бўлган гидроксил радикал ҳосил бўлади:

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

($OH^{\cdot}$ даги нуқта тоқ электронни ифодалайди).

Бу радикал водород пероксиднинг бошқа молекуласи билан реакцияга киришиб, яна битта янги радикал ҳосил қилади:

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$

Бу янги радикал эса протонга ва кислород анион-радикалига парчаланади:

$$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + \overline{O}_2^{\bullet}$$

Кислород анион-радикали Fe^{3+} ионн билан реакцияга киришиб, темир ионини Fe^{2+} га қадар қайтаради; натижада кислород молекуласи ҳосил бўлади:

$$\overline{O}_2^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$$

Катализатор ўзининг дастлабки аслига келади. Умумий тенглама:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$$

шаклида ёзилиши мумкин.

VI.11. Қайтар ва қайтмас реакциялар

Кимёвий жараёнларнинг кўпчилиги икки қарама-қарши йўналишда боради, яъни реакция бошланган вақтда аввал маҳсулотлар ҳосил бўлади; бирмунча вақт ўттандан кейин бу маҳсулотлар бир-бирига ўзаро таъсир этиб, қисман, дастлабки моддаларга айланади, натижада, реакция олиб борилаётган идишда реакция маҳсулотлари билан бирга дастлабки моддалар аралашмаси ҳосил бўлади. Шу билан бирга фақат бир йўналишда борадиган жараёнлар ҳам учрайди. Бундай жараёнларда реакция учун олинган моддаларнинг ҳаммаси батамом реакция маҳсулотларига айланади. Бу кўриб ўтилган биринчи жараёнларни қайтар жараёнлар, иккинчисини эса қайтмас жараёнлар деб аталади. Демак, икки қарама-қарши йўналишда борадиган жараёнлар қайтар жараёнлардир.

Қайтар жараён қарама-қарши учликлар билан кўрсатилади:

$$A+B \rightleftarrows C+D$$

Назарий жиҳатдан ҳар қандай қайтмас жараённи ҳам маълум шароитда қайтар тарзда борадиган жараён деб қараш мумкин, лекин амалда эса фақат бир йўналишда борадиган реакция маҳсулотлари реакцион муҳит доирасидан чиқиб кетадиган ҳолларда (газ ажралиб чиққанда, чўкма тушганда, амалда диссоциланмайдиган моддалар ҳосил бўлганда) ва дастлабки моддалардан бири ниҳоятда мўл миқдорда олиниб, қарама-қарши жараённинг бир йўналишини тамомила тўхтатиб қўйилган ҳолдагина юз беради.

Демак, тескари жараённи табиий ёки сунъий равишда истисно қилиниши натижасида реакция охирига қадар бора олади. Барий хлорид эритмасига натрий сульфат эритмаси қуйилганда барий сульфат чўкмасининг тушиши, натрий

карбонат эритмасига хлорид кислота таъсир этганда карбонат ангидрид газининг ажралиб чиқиши ва бошқалар кимёвий қайтмас жараёнлар учун мисол бўла олади. Барий сульфатнинг чўкиши амалда қайтмас жараёндир, чунки $BaSO_4$ оз бўлсада сувда эрийди. Лекин, бертоле тузи $KClO_3$ нинг парчаланиши ёки қўрғошин азид Pb_3N_2 нинг парчаланиши одатдаги шароитда мутлақо қайтмас жараёнлардир.

Газсимон муҳитда борадиган қайтар реакциялардан бири $H_2+J_2 \rightleftarrows 2HJ$ ни кўриб чиқамиз. Бу реакцияни ўрганиш учун шиша шарга водород ва йод солиб шиша идишнинг оғзи беркитилгандан кейин, уни қайнаб турган олтингугурт буғига (448°C) тутилган ва ўша ҳолатда қолдирилган. Бу реакцияда водород ва йод буғларидан водород йодид ҳосил бўлади, аммо дастлаб тескари реакциянинг тезлиги нолга тенг бўлади, чунки ҳали водород йодид ҳосил бўлгани йўқ. Вақт ўтиши билан водород йодиднинг миқдори ортади ва тескари реакция тезлиги ҳам ортиб боради. Водород ва йоднинг миқдори камайган сари тўғри реакция тезлиги ҳам камаяди. Ниҳоят бир қанча вақтдан кейин иккала реакция тезлиги бир-бирига тенг бўлиб қолади. Соф HJ солинган бошқа шиша шарча HJ парчаланса ҳам худди шундай қарама-қарши томонга борадиган реакция тезликлари тенглашиши кузатилади. Шу пайтдан бошлаб, 3 та компонент (H_2, J_2, HJ)га эга бўлган реакцион аралашманинг таркиби ўзгармай қолади. Демак, системада кимёвий мувозанат ҳолати қарор топади.

Кимёвий мувозанат ҳолатида вақт бирлиги ичида қанча маҳсулот парчаланса, шунча миқдор янгиси ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам кимёвий мувозанат д и н а м и к (ҳаракатдаги) м у в о з а н а т ҳисобланади. У қуйидаги уч белгига эга:

1. Кимёвий мувозанат ҳолатидаги реакцион система (аралашма) таркиби вақт ўтиши билан ўзгармайди.

2. Мувозанатдаги система ташқи таъсир туфайли мувозанат ҳолатидан чиқарилса, ташқи таъсир йўқотилгандан кейин у яна ўша олдинги мувозанат ҳолатига қайтади: агар ташқи таъсир давом этаверса, шу шароитга мос бўлган янги мувозанат ҳолати қарор топади.

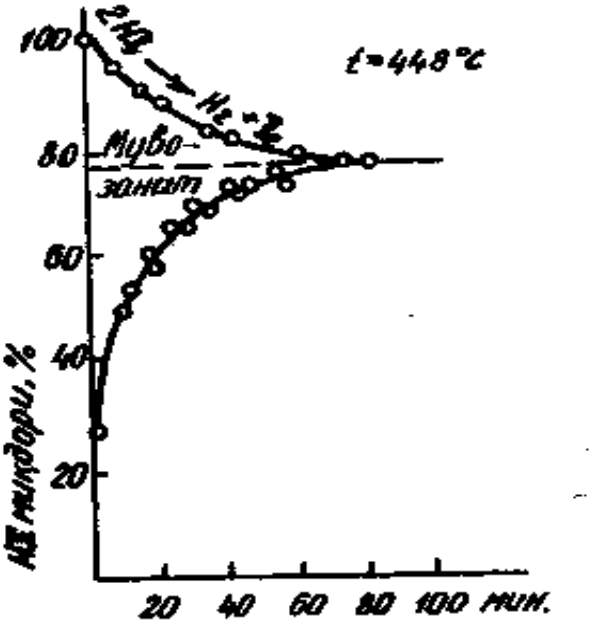
3. Қайтар реакция маҳсулотларини ўзаро реакцияга киритиш ёки дастлабки моддаларни бир-бирига таъсир эттириш йўли билан (яъни қарама-қарши йўллар билан) мувозанат ҳолатига эришиш мумкин.

VI.12. Кимёвий мувозанат константаси

Водород ва йоддан водород йодид ҳосил бўлиш реакцияси $H_2+J_2 \rightarrow 2HJ$ нинг тезлиги реакция учун олинган моддалар концентрациялари кўпайтмасига пропорционал бўлади:

$$V_1=k_1[H_2]\cdot[J_2]$$

бу ерда k_1 — тўғри реакциянинг тезлик константаси, $[H_2]$, $[J_2]$ водород ва йоднинг моляр концентрацияси. Водород йодиднинг ҳосил бўлиши билан тескари жараён бошланади; унинг тезлиги V_2 водород йодид концентрациясига пропорционалдир $V_2=k_2[HJ]^2$ бу ерда k_2 — тескари реакциянинг тезлик константаси, [HJ] — водород йодиднинг моляр концентрацияси. Вақт ўтиши билан V_1 камайиб, V_2 ортиб боради; мувозанат вақтида тўғри ва тескари жараёнларнинг тезлиги тенглашади (VI.3-расм). У ҳолда $V_1=V_2$ бўлиб, система кимёвий мувозанат ҳолатига келади.



VI.3-расм. Мувозанат ҳолатига икки томондан ёндашиш мумкинлигини акс эттирувчи диаграмма

Демак, кимёвий мувозанатда ҳаракат тўхтамайди, чунки бу ҳолат бир-бирига қарама-қарши борраётган икки жараён тезликларининг тенглашиш ҳолатидир: $V_1=V_2$ бўлса,

$$k[H_2]\cdot[J_2]=k_2[HJ]^2 \text{ ёки } k_1/k_2=\frac{[HJ]^2}{[H_2][I_2]} \qquad (VI.9)$$

Бу тенгламада $[H_2]$, $[J_2]$ ва [HJ] — реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг мувозанат концентрацияси (яъни H_2 ва J_2 нинг реакцияга киришмай қолган концентрациялари бўлса, HJ нинг мувозанат қарор топганида ҳосил бўлган концентрациясидир). Қуйидаги ифода

$$\frac{k_1}{k_2}=K_M$$

қиймати **мувозанат константаси** номи билан юритилади. Демак, $H_2+J_2 \rightleftarrows 2HJ$ мувозанатининг константаси:

$$K_M = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}$$

билан ифодаланиб, бу тенглама айни система учун массалар таъсири қонунини акс эттиради.

Агар системада $aA+вB \rightleftarrows cC+дД$ тенгламаси билан тасвирланадиган мувозанат ҳолати қарор топса, унинг константаси:

$$K_M = \frac{[C]^c \cdot [Д]^Д}{[A]^a \cdot [B]^B} \qquad \text{(VI.10)}$$

тенгламаси билан ифодаланади.

Бу ифода массалар таъсири қонунининг умумий кўриниши бўлиб, қуйидагича таърифланади:

Кимёвий мувозанат давомида реакция маҳсулотлари концентрациялари кўпайтмасининг дастлабки моддалар концентрациялари кўпайтмасига нисбати ўзгармас температурада доимий катталикдир.

$K_м$ нинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиати ва температурасига боғлиқ, лекин аралашмадаги моддаларнинг концентрацияси, босими, бегона қўшимчалар иштирок этиш-этмаслигига боғлиқ эмас. Катализатор фақат мувозанат ҳолатнинг қарор топишини тезлаштириши мумкин, лекин реакциянинг унумини ошира олмайди.

$K_м$ нинг қиймати қанчалик катта бўлса, реакция шунчалик кўп унум беради. Шу сабабли $K_м$ ни билиш кимё ва кимёвий технология учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

VI.13. Гетероген системаларда бўладиган кимёвий мувозанатлар

Бир-биридан сирт чегаралари билан ажралган моддалар системаси гетероген система деб аталади. Гетероген системаларда бўладиган реакцияларнинг мувозанат константаларини кўриб чиқамиз. Гетероген системалардаги кимёвий мувозанат учун массалар таъсири қонунини татбиқ этишда қўшимча киритишга тўғри келади: суюқ ва қаттиқ фазалардаги моддаларнинг газ фазадаги парциал босимлари ўзгармас қийматга эга бўлади ва бу қийматлар мувозанат константаси ифодасига киритилмайди. Гетероген системада фақат газсимон қисмнинг парциал босимигина (ёки эритма концентрациясигина мувозанат константа ифодасига ёзилади).

Мисол тариқасида оҳактош (кальций карбонат) нинг парчаланишини кўриб чиқамиз. Оҳактош $CaCO_3$ берк идишда қиздирилса:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

реакция содир бўлиб, мувозанат қарор топади. Агар бу реакция газ фазада гомоген реакция сифатида содир бўлса эди, унинг мувозанат константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланар эди:

$$K_M = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \text{ ёки } K_M = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}} \qquad (VI.11)$$

Лекин гетероген системада кальций оксид ва кальций карбонат буғларининг босими (P_{CaCO_3}) айни температурада ўзгармас катталиклар бўлгани учун, уларнинг нисбатини ўзгармас қиймат билан алмаштиришимиз мумкин:

$$P_{CaO} : P_{CaCO_3} = K'$$

у вақтда:

$$K_M = K' \cdot P_{CO_2}$$

Бундан

$$P_{CO_2} = \text{Const};$$

келиб чиқади $\left(\text{Const} = \frac{K_M}{K'}\right)$.

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, кальций карбонат парчаланганда ҳосил бўлган карбонат ангидриднинг босими исталган температурада айнан шу температурага хос бўлган ўзгармас катталикдир. Бу босим кальций карбонатнинг диссоциланиш босими ёки буғ босими деб аталади. Унинг қиймати фақат температурага боғлиқ, лекин системадаги $CaCO_3$ ва CaO миқдорига боғлиқ эмас. Мисол тариқасида карбонат ангидрид билан чўғ ҳолатидаги кўмир орасидаги реакция

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

нинг мувозанатини қараб чиқамиз.

Бу реакциянинг мувозанат константаси ифодасига С нинг концентрацияси ёзилмайди, чунки унинг концентрацияси доимий сондир, демак;

$$K_M = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \text{ ёки } K_M = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \text{ бўлади.}$$

VI.14. Кимёвий мувозанатнинг силжиши

Ташқи муҳитни (босим, температура ва моддалар концентрациясини) ўзгартириш орқали мувозанатда турган системанинг таркибини ўзгартириш, яъни мувозанатни силжитиш мумкин. Мувозанатнинг силжиши 1884 йилда таърифланган умумий қоидага — Ле Шателье принципига бўйсунади. Ле Шателье принципи қуйидагича таърифланади: *Кимёвий мувозанат ҳолатида турган системада ташқи шароитлардан бири (масалан, температура, босим ёки концентрация) ўзгартирилса, мувозанат ташқи ўзгариш таъсирини камайтирувчи реакция томонига силжийди.*

1. Концентрация ўзгаришининг таъсири. *Кимёвий мувозанат ҳолатида турган системадаги моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, системада мумкин бўлган реакциялардан шундай реакция кучаядики, натижада концентрацияси оширилган модда сарф бўлади.*

Масалан: $CO_2+H_2 \rightleftarrows CO+H_2O$ тенгламаси билан ифодаланадиган мувозанатдаги система берилган бўлса, бу системага қўшимча CO_2 берсак, система CO_2 концентрациясини камайтиришга интилади, яъни кимёвий мувозанат ўнг томонга силжийди. Аксинча, агар CO_2 нинг миқдорини камайтирсак, система уни кўпайтиришга интилади, яъни кимёвий мувозанат чап томонга силжийди.

2. Температуранинг таъсири. Ле Шателье принципига мувофиқ, *агар мувозанатда турган системанинг температураси ўзгарса, температура кўтарилганда системанинг мувозанати иссиқлик ютиладиган, температура пасайганда эса иссиқлик чиқадиган жараён томонига силжийди.*

Масалан: $2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3+225{,}4$ кЖ тенглама билан ифодаланадиган мувозанатда турган системани олсак SO_3 нинг ҳосил бўлиши экзотермик реакция бўлганлиги учун, Ле Шателье принципига мувофиқ, температура оширилганда SO_3 ажралади, яъни мувозанат $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2+O_2$ реакцияси томонга силжийди: аксинча, температура пасайтирилганда, SO_2 билан O_2 бирикиб, SO_3 ҳосил қилади, яъни мувозанат $2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ реакцияси томонга силжийди.

3. Босимнинг таъсири. Газсимон моддалар иштирок қиладиган ва умуман ҳажм ўзгарадиган мувозанат системаларда кимёвий мувозанат босим ўзгариши билан силжийди. Ле Шателье принципига мувофиқ, агар мувозанат

ҳолатида турган системанинг босими оширилса, кимёвий мувозанат босимни камайтирувчи реакция томон силжийди: аксинча, босим камайтирилса, мувозанат босимни оширувчи реакция томонига сурилади. Лекин шуни ҳам эсда тутиш керакки, ўзгармас температурада, реакция олиб борилаётган берк идишда босим ўзгариши учун, молекулаларнинг умумий сони кимёвий реакция натижасида ўзгариши лозим.

Масалан, NO ва O_2 дан NO_2 нинг ҳосил бўлиш реакциясини олайлик. Маълумки, юқори температурада, бу реакция учун қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$2NO+O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Икки молекула NO нинг бир молекула O_2 билан бирикиб, икки молекула NO_2 ҳосил қилиши тенгламадан кўриниб турибди; бунинг натижасида, молекулаларнинг умумий сони 33,33% камаяди; демак, босим, ҳам 33,33% камаяди. Лекин NO_2 ажралганда молекулаларнинг умумий сони ортгани учун, босим ҳам ортади.

Агар маълум температурада NO, NO_2 ва O_2 дан иборат мувозанат системанинг босимини камайтирсак, кимёвий мувозанат босим ортадиган реакция томонига, яъни $2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$ жараёни томонига сурилади, босимни оширсак, аксинча мувозанат $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$ реакция томонига силжийди; бундан қуйидаги қоидани чиқарамиз: босим орттирилганида мувозанат газнинг кам миқдордаги молекулалари (ва аксинча, босим пасайтирилганда кўп миқдордаги молекулалар) ҳосил бўлиш реакция томонига силжийди.

Кимёвий мувозанат ҳолатига температура, босим ва иштирок этувчи моддалар концентрацияларининг таъсирини ўрганишга асосланиб кимёвий жараёнлардан яхши унум олиш учун қандай шароит яратиш кераклигини аниқлаш мумкин. Агар ихтиёримиздаги реакцияда ҳажм камайса ва иссиқлик ютилса, бундай жараёнда реакция унуми максимал бўлиши учун уни юқори температура ва босимларда олиб боришга тўғри келади.

Агар жараён иссиқлик чиқариш ва ҳажмнинг кичиклашуви билан борса, ундай жараёндан юқори унум олиш учун мумкин қадар паст температура ва юқори босимдан фойдаланилади. Ниҳоят, айни жараённи қандай шароитда олиб бориш масаласини узил-кесил ҳал қилишда реакция тезлигига таъсир этадиган факторларни ҳам назарда тутишга тўғри келади. Масалан, аммиак синтези:

$$3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3+92 \text{ кЖ}$$

юқори босим (100—1000 атмосфера) 500—550°С да ва катализатор (темир) иштирокида олиб борилади. Саноатда бу жараённи юқори температурада олиб бориш Ле Шателье қоидасига зид келади. Лекин температура пасайганда реакцияга киришувчи заррачаларнинг энергияси ниҳоятда паст бўлиши жараённи мувозанат ҳолатга келишини қийинлаштиради. Юқори температурада мувозанат ҳолат осон қарор топади. Лекин ҳосил бўлган аммиакнинг парчаланишини тўхтатиш мақсадида аралашма дарҳол совитилади ва чапга борадиган реакция тезлиги кескин камайтирилади. Шу сабабли катализатор билан тўқнашган H_2 ва N_2 аралашмаси контакт аппаратидан чиқарилган онда кучли совутгич ҳажмига киритилади.

VI.15. Мувозанатга температуранинг таъсири

Я. Вант-Гофф 1880 йилларда кимёвий реакциянинг мувозанат константасига температура таъсирини ўрганиб, қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \qquad \text{(VI.12)}$$

ва уни реакциянинг изохора тенгламаси деб атади (бу тенгламада Q_v— реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти). Босим ўзгармаган шароитда реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH бўлгани учун, юқоридаги тенгламани:

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ ёки } \ln K_M = \frac{\Delta H}{RT} + \text{Const}$$

шаклида ёзиш мумкин. Энди бу тенглама реакциянинг изобара тенгламаси деб аталади. Уни T_1 ва T_2 интервалида интегралласак, тенглама қуйидаги шаклни олади:

$$\lg \frac{K''_M}{K'_M} = -2{,}303 \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{(VI.13)}$$

Реакциянинг мувозанат константасини айни реакциянинг тўғри йўналишида боришини кўрсатувчи мезон деб қараш мумкин.

Мувозанат константаси билан Дж. Гиббс энергиясининг ўзгариши орасида:

$$-\Delta G^\circ = 2{,}303 RT \lg K_M \qquad \text{(VI.14)}$$

боғланиш мавжуд (бу тўғрида батафсил кейинги бобга қаранг). Маълумки, амалга ошиши мумкин бўлган реакциялар учун $\Delta G^\circ \leq 0$ дир. Агар $\Delta G^\circ = 0$ бўлса, $2,303\,RT\lg K_M = 0$ бўлади. Бу ҳолда $K_M = 1$ бўлиши керак ва шу шароитда мувозанат қарор топади.

Демак, $\Delta G^\circ < 0$ бўлганда $K_M > 1$ бўлади. Бинобарин, системада маҳсулотларнинг миқдори дастлабки моддалар миқдоридан ортиқ бўлади. Агар $K_M < 1$ бўлса, аксинча, маҳсулотларнинг миқдори дастлабки моддалар миқдоридан кам бўлади. Демак, K_M қиймати асосида ҳам мувозанатнинг қайси томонга силжишини аниқлай оламиз.

Иккинчидан, агар биз реакциянинг мувозанати учун K_M қийматини ва дастлабки моддалар концентрацияларини билсак, реакциянинг унумини ҳисоблай оламиз.

Мисол: A+B=C+Д реакция учун $K_M = 1$; $[A]_0 = 0,02$ моль·л$^{-1}$, $[B]_0 = 0,02$ моль·л$^{-1}$ бўлса, А нинг неча фоизи реакцияга киришади?

Е ч и ш .

$$K_M = \frac{[C]\cdot[Д]}{[A]\cdot[B]} \quad \text{ёки} \quad 1 = \frac{x\cdot x}{(0,02-x)\cdot(0,02-x)}$$

бундан; $x = 0,01$ моль·л$^{-1}$. Демак, А нинг ярми, яъни 50% реакцияга киришади.

Хулосалар

1. Кимёвий реакциянинг амалга ошиши кинетик факторларга (реакция тезлигига ва унинг механизмига) боғлиқ.

2. Фақат актив заррачалар ўзаро тўқнашганидагина кимёвий ўзгариш рўёбга чиқа олади.

3. Агар бирор реакциянинг амалга ошиши учта заррачанинг ўзаро бир вақтда тўқнашишига боғлиқ бўлса, бундай реакциянинг содир бўлиши эҳтимоллиги жуда ҳам кичик бўлишини кутиш мумкин.

4. Реакциянинг тартиби ҳақидаги маълумотлар унинг механизмини аниқлашга имкон беради.

5. Кимёвий реакция тезлигининг температура коэффициенти катталиги ўша реакциянинг активланиш энергиясига боғлиқ:

$$\lg \frac{K''_M}{K'_M} = \frac{E_1 - E_2}{2,303RT}; \quad E_a = 2,303R\,\frac{T_1\cdot T_2}{T_2 - T_1}\lg\frac{K''_M}{K'_M}$$

6. Реакция тезлиги температура ошганида экспоненциал тарзда ортиб боради:

$$\ln K_M = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

7. Кимёвий жараёнлар, баъзан оралиқ бирикмалар (актив комплекс) ҳосил бўлиши билан амалга ошади.

8. Катализатор реакциянинг активланиш энергиясини пасайтиради.

9. Кўпчилик реакциялар занжирли реакциялар синфига киради ва улар турли радикаллар воситаси билан амалга ошади.

10. Кўпчилик кимёвий реакциялар қайтар тарзда содир бўлади. Ҳақиқий кимёвий мувозанат ҳаракатчан (динамик) хусусиятига эга бўлиб, у икки томонга кета олиши мумкин.

11. Кимёвий мувозанат константасининг ифодаси массалар таъсири қонунининг таърифини акс эттиради. Бу константа кимёвий жараён учун жуда муҳим амалий аҳамиятта эга. У маълум бўлса, реакциянинг унумини ҳисоблаб топиш мумкин.

12. Гетероген системаларда мувозанат константа ифодасига гетероген системадаги фақат гомоген система моддаларининг концентрацияларигина ёзилади, чунки қаттиқ жисм концентрациясини 1 га тенг деб қабул қилиш мумкин.

13. Газ фазада содир бўладиган реакцияларнинг мувозанат константаларини ёзишда концентрациялар ўрнида парциаль босимлардан фойдаланилади.

14. Агар мувозанат ҳолатидаги системани тавсифловчи параметрлар (Р, Т ва С) ўзгармаса, системадаги мувозанат ўзгармайди. Мувозанат ҳолатининг ўзгариши (силжиши) Ле Шателье қоидасига бўйсунади.

15. Мувозанат ҳолатдаги системанинг мувозанат константаси катализатор бор-йўқлигига боғлиқ эмас.

Савол ва топшириқлар

1. Кимёвий кинетика нималарни ўргатади?
2. Реакциянинг тезлиги, элементар жараёни ва механизми деган тушунчаларни изоҳланг.
3. Гомоген, гетероген, оддий ва мураккаб, занжирли қайтар реакцияларга таъриф беринг.
4. Реакциянинг тезлик константаси нимадан иборат?
5. Реакция тезлиги билан дастлабки моддалар концентрацияси ва температура орасида қандай боғланиш мавжуд? Реакциянинг активланиш энергиясини қандай ҳисоблаш мумкин?

6. Маълумки, катализатор реакциянинг активланиш энергиясини камайтиради; у системанинг мувозанат ҳолатига қандай таъсир кўрсатади?

7. Нима сабабдан саноатда аммиак синтези учун катализатор ишлатилади?

8. Катализаторга активатор (промотор) ва заҳарлар қандай таъсир кўрсатади?

9. $2NO(г)+O_2=2NO_2(г)$ реакциянинг $[NO]=0,3$ моль·л$^{-1}$ ва $[O_2]=0,15$ моль·л$^{-1}$ концентрацияларида ўлчанган тезлиги $1,2\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ га тенг. Реакциянинг тезлик константасини топинг.

10. $2A(г)+B(г)\rightarrow C(г)$ реакция берилган. В модданинг концентрацияси 4 марта орттирилган. Реакция тезлиги камаймасдан ўзгармай қолиши учун А нинг концентрациясини неча марта ошириш керак?

11. Температура 290 К дан 300 К га қадар кўтарилганда реакция тезлиги 2 марта ортган. Шу реакциянинг активланиш энергиясини топинг.

12. Кимёвий мувозанатнинг уч белгиси нимадан иборат?

13. Қуйидаги реакциялар а) температура пасайганда, б) босим оширилганда қайси йўналиш томон силжийди:

$$2CO_{(г)}+O_{2(г)} \rightleftarrows 2CO_{2(г)},\ \Delta H^0=-566\ кЖ$$

$$N_{2(г)}+O_{2(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)},\ \Delta H^0=180\ кЖ$$

VII БОБ

КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР ЭНЕРГЕТИКАСИ

VII.1. Кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти

Кимёвий реакциялар кўпинча иссиқлик ва бошқа энергия турларини ютиш ёки чиқариш билан содир бўлади. Агар реакция ўзгармас босимда олиб борилса, ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик — *реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти деб аталади* ва Q_p билан белгиланади. Реакция ўзгармас ҳажмда олиб борилганда эса унинг иссиқлик эффекти Q_v билан белгиланади ва у реакциянинг *ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти* деб юритилади. Кимёвий реакцияларнинг энергетик эффектларини ўрганувчи соҳа термокимё деб аталади. Амалда реакцияларнинг иссиқлик эффекти калориметр ёрдамида аниқланади.

Иссиқлик чиқариш билан содир бўладиган реакциялар экзотермик, иссиқлик ютилиши билан борадиган реакциялар эса — эндотермик реакциялар деб аталади. Иссиқлик миқдорининг ўлчов бирлиги Жоуль (Ж) ва килоЖоуль (кЖ) (калория ва килокалориядан ҳам фойдаланиш мумкин).

Реакциянинг ўзгармас босим (Q_p) ва ўзгармас ҳажм (Q_v) даги иссиқлик эффекти тушунчаларини тўла тушуниш учун термодинамиканинг биринчи қонунидан фойдаланамиз. Бу қонунга мувофиқ, ҳар бир система ўзининг ички энергияси U га эга бўлиб, унинг ўзгариши системага берилган иссиқлик Q ва система бажарган иш А қийматига боғлиқ:

$$\Delta U = Q - A \text{ ёки } Q = \Delta U + A \qquad \text{(VII.1)}$$

Термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидагича таърифланади:

Системага берилган иссиқлик миқдори унинг ички энергиясининг ўзгариши (ΔU) ва системанинг ташқи кучлар устидан бажарган иши (А) га сарф бўлади.

Ташқи муҳитдан ажралган деб фараз қилинган модда ёки моддалар гуруҳи термодинамикада система номи билан юритилади.

Системанинг ички энергияси деганда модданинг умумий энергия тутумини тушуниш керак. ΔU ни аниқлаш билан термодинамиканинг айрим масалаларини ечиш имкониятига эга бўламиз. Агар система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтса, унда ички энергиянинг ўзгариши $\Delta U = U_2 - U_1$ га тенг бўлади.

Системанинг ички энергияси жараён қандай усул билан бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганига боғиқ эмас, балки системанинг дастлабки ва сўнгги ҳолатларигагина боғлиқ. Лекин энергиянинг иш билан иссиқлик ўртасида тақсимланиши жараённинг қай тарзда боришига боғлиқ. Бу тақсимот турли жараёнлар учун турлича бўлиши мумкин. Масалан, кимёвий жараён вақтида система ҳеч қандай иш бажармаса, яъни система ҳажми ўзгармаса, системага берилган иссиқлик фақат система ички энергиясининг ортиши учун сарфланади: $Q_v = \Delta U$. Демак, реакциясининг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти система ички энергиясининг ўзгаришига тенгдир.

Кимёвий реакциялар, асосан ўзгармас босим (изобарик)да олиб борилади. Бундай шароитда система ташқи босимга қарши кенгайиш ишини бажаради. Бу ишни қуйидагича ҳисоблаш мумкин: ҳар қандай механик иш куч F ва масофа Δl кўпайтмасига тенг: $A=F\cdot\Delta l$. Босим P бўлганда F ни топиш учун P ни сирт катталиги S га кўпайтирамиз: $F=P\cdot S$. Агар бу ифодани $A=F\cdot\Delta l$ га қўйсак: $A=P\cdot S\cdot\Delta l$ ёки $A=P\cdot\Delta V$ келиб чиқади. Бу ҳолда термодинамиканинг биринчи қонуни $Q=\Delta U+A$ қуйидагича ёзилади $Q_p=\Delta U+P\Delta V$; $\Delta U=U_2-U_1$ ва $\Delta V=V_2-V_1$ эканлигини назарда тутиб Q_p учун: $Q_p=U_2-U_1+P(V_2-V_1)$ ни оламиз. Бу ифодани қуйидагича ёзиш мумкин: $Q_p=(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)$. Агар $U+PV$ ни H билан ишораласак: $Q_p=H_2-H_1=\Delta H$ га эга бўламиз. Бу ерда ёзилган H катталиги термодинамик функция бўлиб, энтальпия (юнонча «қиздираман» сўзидан келиб чиққан) деб аталади. Реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти система энтальпияси (ΔH) нинг ўзгаришига тенгдир: $Q_p=\Delta H$. Q_p ва Q_v орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$Q_p=Q_v+P\Delta V \text{ ва } Q_p-Q_v=P\cdot\Delta U \qquad \text{(VII.2)}$$

Демак, реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти билан унинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти орасидаги айирма системанинг ташқи босимга қарши бажариладиган кенгайиш иши $P\cdot\Delta V$ га тенгдир.

Иссиқлик эффектини қандай ишора (+ ёки —) билан ёзиш ҳақида иккита қоида бор. Термокимё қоидасига кўра, реакция давомида иссиқлик ажралиб чиқса, реакциянинг иссиқлик эффекти мусбат (+), иссиқлик ютилса манфий (—) ишора билан ёзилади. Термодинамика қоидасига мувофиқ эса, реакция давомида иссиқлик ажралиб чиқса, иссиқлик эффектни манфий (—), иссиқлик ютилса мусбат (+) ишора билан кўрсатилади.

Демак, реакциянинг термодинамик иссиқлик эффекти ΔH унинг термокимёвий иссиқлик эффекти Q_p нинг манфий ишора билан олинган қийматига тенгдир: $\Delta H=-Q_p$ ва $\Delta U=-Q_v$.

Термокимёвий тенгламаларни тузишда моддаларнинг агрегат ҳолатини ҳам кўрсатишга эътибор берилади; чунончи, газ ҳолат (г), суюқ ҳолат (с) ва кристалл ҳолат (к) ёки қаттиқ ҳолат маъносида (қ) билан кўрсатилади.

VII.2. Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги

Оддий моддалардан бир моль бирикма ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлиги дейилади. Масалан, ўзгармас босимда бир моль сув буғининг водород ва кислороддан ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H^0_{298} = -241{,}8$ кЖ·моль$^{-1}$.

Оддий модда (O_2, N_2, H_2, Cl_2 ва ҳоказо) ларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги нолга тенг деб қабул қилинган. Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги худди реакция иссиқлик эффекти каби стандарт шароит (25°С ёки 298 К ва босим 101,235 кП бўлганда) бир моль модда учун кЖ ҳисобида кўрсатилади ва ΔH^0_{298} билан ишораланади (VII.1-жадвалга қаранг).

Моддалардан ёқилғи сифатида фойдаланишда уларнинг ёниш иссиқлигига эътибор берилади.

1 моль модда тўлиқ ёнганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори унинг ёниш иссиқлиги деб аталади, яъни бунда модда таркибидаги углерод карбонат ангидридга, водород сувга, олтингугурт сульфит ангидридга, азот эса эркин ҳолатга ўтиши кўзда тутилади.

Термокимёга оид иккита қонун кашф қилинган бўлиб, бири Лавуазье-Лаплас қонуни ва иккинчиси Гесс қонунидир.

VII.3. Гесс қонуни

1840 йилда Г. И. Гесс тажриба асосида термокимёнинг асосий қонунини таърифлади: *реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ.*

Масалан, CO_2 ни икки усулда ҳосил қилайлик: биринчи усул қуйидаги икки босқичдан иборат бўлсин:

а) $C + {}^1/_2O_2 = CO + 110{,}5$ кЖ

б) $CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 + 283{,}0$ кЖ

Иккала тенгламанинг йиғиндиси:

$$C + O_2 = CO_2 + 393{,}5 \text{ кЖ}$$

Иккинчи усулда реакция босқичсиз (бир амалда) ўтказилсин:

$$C + O_2 = CO_2 + 393{,}5 \text{ кЖ}$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, 12 г графит билан 16 г кислород бирикишидан ҳосил бўлган 28 г CO кейинги реакцияда 16 г кислородда ёндирилганда ҳам, ёки 12 г графит 32 г кислород билан тўғридан-тўғри бириктирилганда ҳам, карбонат ангидриднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги бир хил қийматга тенг.

Бу қонун **реакция иссиқликлари йиғиндиси қонуни** деб аталади. Агар CO_2 нинг графит ва 1 моль кислороддан ҳосил бўлиш иссиқлигини ΔH_1 билан, графит ҳамда 0,5 моль кислороддан CO нинг ҳосил бўлиш иссиқлигининг ΔH_2 билан, CO нинг ярим моль кислородда ёниш иссиқлигини эса ΔH_3 билан ишораласак. Гесс қонунига мувофиқ:

$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3 \qquad \text{(VII.3)}$$

бўлади. Демак, айрим босқичларнинг иссиқлик эффектлари йиғиндиси умумий жараённинг иссиқлик эффектига тенгдир.

Гесс қонуни фақат ўзгармас босим ёки ўзгармас ҳажмдагина ўз кучини сақлаб қолади.

Гесс қонуни кимёвий реакцияни баъзан тажрибада қилиб кўрмасдан ҳам бу реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқаришга имкон беради. Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффектини топиш учун реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак:

$$\Delta H=\Sigma\Delta H_{\text{маҳс}}-\Sigma\Delta H_{\text{даст. модда}} \qquad \text{(VII.4)}$$

Бу ерда: ΔH — реакциянинг иссиқлик эффекти, $\Sigma\Delta H_{\text{маҳс}}$ — реакция-маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси, $\Sigma\Delta H_{\text{даст. модда}}$ — дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси.

Гесс қонунининг моҳиятини тушуниш учун аммиакнинг NO ва H_2O гача оксидланиш реакциясини кўриб чиқамиз. Бу реакциянинг тенгламаси:

$$2NH_{3(г)}+2{,}5O_{2(г)}=2NO_{(г)}+3H_2O_{(г)}$$

Реакция шароити T=298 K, P=101, 325 кПа бўлсин. Унинг учун иссиқлик эффект ΔH_a=−450 кЖ га тенг.

Иккинчи усул сифатида қуйидаги кетма-кет жараёнларни кўриб чиқамиз:

1. Аммиакнинг N_2 ва водородга парчаланиши:
$2NH_{3(г)}=N_{2(г)}+3H_{2(г)}$, $\Delta H_1=92,4$ кЖ

2. Водород ва кислороддан сув буғининг ҳосил бўлиши:
$3H_{2(г)}+1,5O_{2(г)}=3H_2O_{(г)}$; $\Delta H_2=-725,5$ кЖ

3. Азотнинг оксидланиши:
$N_{2(г)}+O_{2(г)}=2NO_{(г)}$, $\Delta H_3=180,7$ кЖ

Учала реакциянинг йиғиндиси: $\Delta H_в=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=-452,4$ кЖ бу қиймат $\Delta H_а$ дан катта фарқ қилмайди.

Учинчи мисол учун қуйидаги реакцияларни олайлик:

а) $2NH_{3(г)}+2,5O_{2(г)}=2NO_{(г)}+3H_3O_{(с)}$, $\Delta H'=-582$ кЖ

б) $3H_2O_{(с)}=3H_2O_{(г)}$, $\Delta H''=132$ кЖ

Натижа: $\Delta H_с=\Delta H'+\Delta H''=-450$ кЖ.

Натижалардан кўринишича учала ҳолатнинг бир-биридан фарқи жуда кам.

Агар модданинг ҳосил бўлиш ва диссоциланиш иссиқлиги маълум бўлса, молекула таркибидаги атомлараро боғланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол:

а) метаннинг графит ва газ ҳолдаги H_2 дан ҳосил бўлиш энтальпияси: $C_к+2H_{2(г)}\rightarrow CH_{4(г)}$, $\Delta H=-74,80$ кЖ (а)

б) 1 моль қаттиқ графитнинг газ ҳолдаги углерод атомига айланиш энтальпияси: $C_{(к)}\rightarrow C_{(г)}$, $\Delta H=715,4$ кЖ (б)

в) икки моль молекуляр водороднинг атомга ажралиш энтальпияси 2·436 кЖ га, яъни 872 кЖ га тенг бўлса:
$2H_{2(г)}\rightarrow 4H_{(г)}$; $\Delta H=872$ кЖ (в)

Шу маълумотлар асосида метаннинг газ ҳолатдаги атомар углерод ва газ ҳолатдаги атомар водороддан ҳосил бўлиш энтальпияси ҳамда метан молекуласидаги ҳар қайси С—Н боғланишнинг энергиясини топинг.

Е ч и ш . (б) ҳамда (в) тенгламаларни тескари тартибда ёзиб, уларнинг йиғиндисига (а) тенгламани қўшамиз ва натижада газ ҳолдаги углерод ва водород атомларидан метан молекуласининг ҳосил бўлиш энтальпияси келиб чиқади:

$C_{(г)}\longrightarrow C_{(к)}$; $\Delta H=-715,4$ кЖ

$4H_{(г)}\longrightarrow 2H_{2(г)}$; $\Delta H=-872$ кЖ

$C_{(к)}+2H_2\rightarrow CH_{4(г)}$; $\Delta H=-74,8$ кЖ

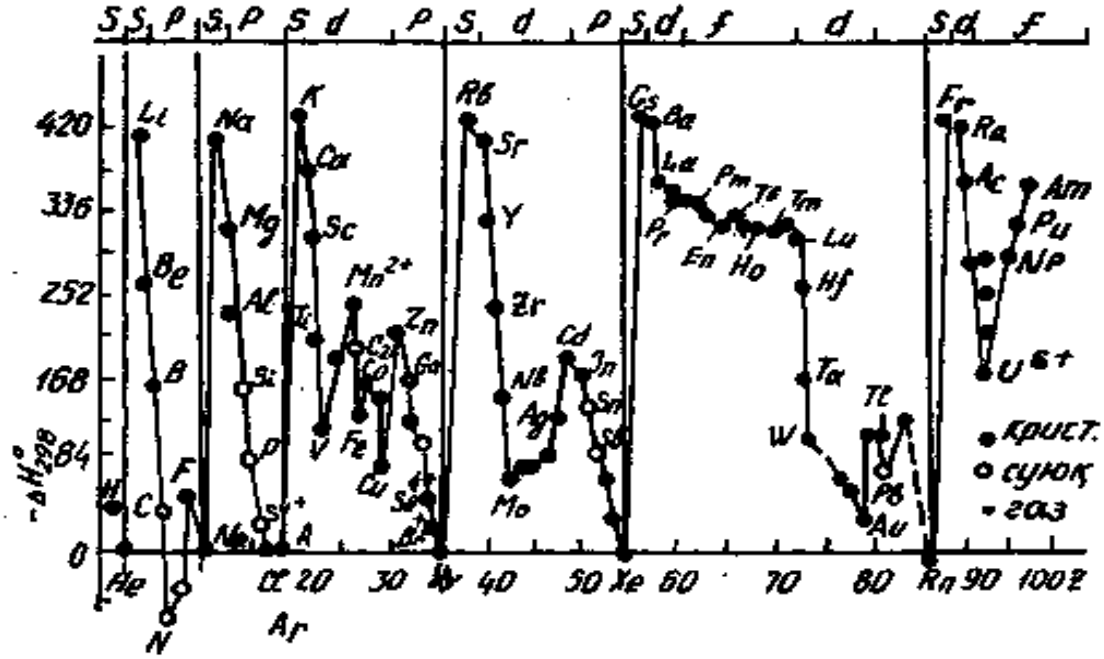
$C_{(г)}+4H_{(г)}\rightarrow 2H_2+CH_4$; $\Delta H=-1662,2$ кЖ

ёки $4H_{(г)}+C_{(г)}\rightarrow CH_{4(г)}$; $\Delta H=-1662,2$ кЖ бўлади. Метан молекуласи таркибида 4 та С—Н боғланиш бўлгани учун ҳар

бир С—Н боғланиш энтальпияси: −1662,2 : 4 ≈ −415,5 кЖ га тенг бўлади.

Лавуазье-Лаплас қонуни. Бу қонунга мувофиқ **маълум бир мураккаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир.** Бу қонунни Гесс қонуни хулосаларидан бири деб қараш мумкин.

Масалан, 2 г газсимон водород 160 г суюқ бром билан бирикиб, 2 моль HBr ҳосил қилганда 68,20 кЖ иссиқлик чиқади; 2 моль HBr ни газсимон водород ва суюқ бромга ажратиш учун 68,20 кЖ иссиқлик сарфлаш лозим. Гесс ва Лавуазье-Лаплас қонунлари энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий кўринишидир. Лекин Гесс қонунини термокимёнинг асосий қонуни деб билиш лозим, чунки Лавуазье-Лаплас қонуни Гесс қонунининг оқибатларидан биридир.



VII.1-расм. Элементлар хлоридларининг ҳосил бўлиш стандарт иссиқликлари ва элементлар тартиб рақамлари орасидаги боғланиш диаграммаси.

Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги билан элементларнинг даврий системада жойланиши орасидаги боғланишни абсцисса ўқига, элементларнинг Д. И. Менделеев даврий системасидаги тартиб рақами, ордината ўқига уларнинг маълум синф (хлоридларига, оксидларига ва ҳоказо)ларига оид бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари қўйилса, ҳар бир синфнинг ўзига хос диаграммаси олинади. VII.1-расмда элементлар хлоридларининг

ҳосил бўлиш стандарт иссиқлиги ΔH^0_{298} билан тартиб рақамлари орасидаги боғланиш диаграммаси келтирилган.

VII. 4. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва энтропия

Кимёда термодинамиканинг кенг қўлланишига асосий сабаб, термодинамик методларнинг кимёвий мувозанат ҳолатини аниқлашга ва тажриба ўтказмай туриб реакция унумини ҳисоблашга имконият беришидир. Бунинг учун берилган системадаги ҳар бир компонентни тавсифловчи икки катталикни — энергия ва энтропияни ҳисоблай билишимиз шарт.

Биз юқорида (VII.1-қисм) термодинамиканинг биринчи қонуни асосида термокимёвий жараёнларга алоқадор бўлган ҳолатлар билан танишиб чиқдик. Ички энергиянинг физик маъноси модда тузилиши ҳақидаги молекуляр назария асосидагина аниқланди. Шунга ўхшаш аҳвол моддалар энтропияси номли хусусиятга ҳам мансуб. Термодинамика энтропияни қандай ҳисоблаб чиқариш мумкинлигини кўрсатди. Унинг физик маъноси модда тузилишининг молекуляр назариясида ёритилди.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни табиий жараёнлар қайси йўналишда ўз-ўзича содир бўлишини аниқлайди. Шу қонунга мувофиқ, **иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга компенсациясиз ўз-ўзича, ўта олмайди** деган хулоса келиб чиқади. Бу ерда «компенсация» атамаси иш бажариш зарурлигини англатади. Масалан, рўзғор совутгичи озиқ-овқат маҳсулотларини хона температурасидан паст температурага қадар совитиши учун уни электр токи энергияси билан таъминлаш керак ва бу энергия кейин иссиқлик ҳолида атрофга тарқалади (совутгич ишлаётган уй исийди). II қонун бир неча таърифга эга. Уларнинг ҳаммаси ҳам ягона натижага олиб келади ва бу натижа кимё учун ҳам катта аҳамиятга молик. Уни қуйидагича таърифлай оламиз: **мувозанат ҳолатдаги ҳар қандай система «энтропия» номли ўзига хос ҳолат функциясига эгаки, энтропиянинг қайтар жараёнларда ўзгариши қуйидаги**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \qquad \text{(VII.5)}$$

тенглама асосида ҳисобланади (бу ерда: Q — температура T да ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик).

Агар жараён ўзгарувчан температурада содир бўлса, энтропия ўзгаришини ҳисоблаш учун барча температурадаги $\frac{Q}{T}$ ларнинг йиғиндисини олиш керак. ΔS ни ҳисоблаш учун оддий иссиқликка оид катталиклар (иссиқлик сиғими, бир фазадан иккинчи фазага ўтиш энергияси, температура ўзгариши вақтида ютилган энергиялар) қиймати керак.

Энтропиянинг ҳақиқий маъносини қуйидагича тушуниш мумкин. *Энтропия моддада юз бериши мумкин бўлган ва узлуксиз ўзгариб турадиган ҳолатларни характерловчи жуда муҳим функциядир.* Модданинг айни шароитдаги ҳолати жуда кўп турли-туман микроҳолатлар туфайли юзага чиқади, чунки модда заррачалари доимо узлуксиз тўлқин ҳаракатда бўлиб, бир микро ҳолатдан бошқа микро ҳолатга ўтиб туради.

Л. Больцман назариясига мувофиқ микроҳолатлар сони билан энтропия орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$S = \frac{R}{N} \ln W \quad \text{ёки} \quad S = k \ln W \qquad \text{(VII.6)}$$

N — Авогадро сони, R — универсал газ доимийси, W — микроҳолатлар сони. Узлуксиз ўзгариб турадиган микроҳолатлар сони қанча катта бўлса, модда ҳолатининг тартибсизлик даражаси ҳам шунчалик катта бўлади.

Модда тартибли ҳолатдан тартибсиз ҳолатга ўтганида модда энтропияси ортади. Энтропия ўзгариши қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{иккинчи ҳолатдаги тартибсизлик}}{\text{биринчи ҳолатдаги тартибсизлик}}$$

Демак, энтропиянинг ўзгариши, модданинг тартибсизлик даражасига пропорционалдир. Энтропия қиймати Ж · моль$^{-1}$. K^{-1} билан ўлчанади (бу ерда, K — Кельвин градуси)

Суюқлик буғ ҳолатига ўтганида, кристалл модда сувда эриганда модда энтропияси ортади; шунингдек модда бир аллотропик шаклдан иккинчи аллотропик шаклга ўтганида ва шу каби бошқа жараёнлар натижасида система энтропиясининг қиймати ўзгаради. Агар буғ конденсатланиб, суюқ ёки кристалл ҳолатга ўтса, модда энтропияси

камаяди. Шунингдек, кимёвий жараёнлар вақтида ҳам энтропия ортиши ёки камайиши мумкин. Масалан:

$$C(кўмир)+CO_{2(г)}\rightarrow 2CO_{(г)}$$

реакциясида система энтропияси ортади,

$$3H_{2(г)}+N_{2(г)}\rightleftarrows 2NH_{3(г)}$$

реакция натижасида эса энтропия камаяди. Агар реакцияда фақат қаттиқ жисмлар иштирок этса энтропия ниҳоятда кам ўзгаради. Масалан:

$$2Mg+Sn\rightarrow Mg_2Sn$$

реакцияси вақтида энтропия жуда кам ўзгаради. Энтропия ҳам, худди энтальпия ва ички энергия каби, модда ҳолатига боғлиқ. VII.1- жадвалда баъзи моддаларнинг абсолют энтропия қийматлари келтирилган.

Энтропиянинг абсолют қийматини термодинамиканинг III қонунидан фойдаланиб ҳисобланади.

Термодинамиканинг III қонунига мувофиқ, барча тоза кристалл моддалар энтропияларининг абсолют қиймати 0°К га (яъни — 273,15° га) яқинлашганида нолга яқин бўлади.

VII.5. Кимёвий реакцияларнинг йўналиши

Табиий жараёнлар иккита ҳаракатлантирувчи куч таъсирида амалга ошиши мумкин: 1) ҳар қандай система ўзининг энергия тутумини камайтиришга ва жараён вақтида ўзидан иссиқлик чиқаришга интилади. Бу жараёнда энтальпия ўзгариши манфий ($\Delta H<0$) бўлади; 2) системанинг тартибсизлиги ўзининг энг юқори ҳолатига ўтиш учун интилади. Бу интилиш температура ва энтропия ўзгариши ΔS га боғлиқ.

Агар модда бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганида унинг энергия тутуми ўзгармаса (яъни $\Delta H=0$ бўлса), ундай жараён энтропия ўзгаришига боғлиқ бўлади ва у энтропия ортадиган томонга йўналади (яъни $\Delta S>0$ бўлади).

Агар системанинг тартибсизлик даражаси ўзгармаса (яъни $\Delta S=0$ бўлса), жараённинг йўналиши энтальпиянинг камайиши томон ($\Delta H<0$) боради. Кимёвий жараён содир бўлаётган системада, бир вақтнинг ўзида ҳам энтальпия, ҳам энтропия ўзгариши мумкин. Бундай ҳолларда ўзгармас босимда содир бўладиган жараёнларни ҳаракатга келтирувчи куч — системада *изобар потенциалнинг ўзгариши*

деб аталади; уни ΔG билан ишораланади ва қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(VII.7)}$$

Агар бирор жараён зотан бориши мумкин бўлса, унда G нинг ўзгариши нолдан кичик бўлади: $\Delta G<0$. Демак, *реакция мобайнида G нинг қиймати камаядиган жараёнларгина ўз-ўзича содир бўлиши мумкин*. Айни шароитда бориши мумкин бўлмаган жараёнлар учун: $\Delta G>0$ дир.

Реакцияларнинг изобар потенциалларини ўзаро таққослашда стандарт изобар потенциаллардан фойдаланилади. Стандарт шароитда ҳар қайси модда концентрацияси (ёки парциал босими) 1 кЖ · моль$^{-1}$ га тенг бўлади. Баъзи моддалар учун ΔG° ни 25°С (ёки 298 К) учун VII.1-жадвалда келтирилган. Уни $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ асосида ҳам ҳисоблаб топиш мумкин. Бу формулада ΔG° — изобар потенциалнинг реакция давомида ўзгариши, яъни $\Delta G^\circ = \Sigma\Delta G^\circ_{\text{маҳс}} - \Sigma\Delta G^\circ_{\text{даст.мод}}$ дир. ΔH° — реакция вақтида энтальпия ўзгариши $\Delta H^\circ = \Sigma\Delta H^\circ_{\text{маҳс}} - \Sigma\Delta H^\circ_{\text{даст. модда}}$ асосида ҳисоблаб топилади. ΔS° — реакцияда энтропиянинг ўзгариши

$$\Delta S^\circ = \Sigma\Delta S^\circ_{\text{маҳс}} - \Sigma\Delta S^\circ_{\text{даст. модда}} \qquad \text{(VII.8)}$$

Агар реакция маҳсулотлари ва дастлабки моддалар учун жадвалда ΔG° ва ΔS° лар берилган бўлиб, реакциянинг стандарт иссиқлик эффекти берилмаган бўлса, уни $\Delta H^\circ = \Delta G + T\Delta S$ тенглама ёрдамида ҳисоблаймиз. Изобар потенциалнинг ўзгариши билан реакциянинг мувозанат константаси орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_м \quad \text{ёки} \quad \Delta G^\circ = -2{,}303RT \lg K_м \qquad \text{(VII.9)}$$

VII.1- жадвал

Баъзи моддаларнинг ҳосил бўлиш стандарт энтальпияси, изобар потенциали ва абсолют энтропиялари

Модда	Ҳосил бўлиш энтальпияси, ΔH°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Ҳосил бўлиш изобар потенциали ΔG°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Абсолют энтропияси, S°_{298}, Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$Ag_{(к)}$	0,00	0,00	42,70
$AgF_{(к)}$	−202,9	−185	84
$AgCl_{(к)}$	−127,0	−109,7	96,1
$AgBr_{(к)}$	−99,5	−95,94	107,1
$AgI_{(к)}$	−62,4	−66,3	114
$Ag_2O_{(к)}$	−30,57	−10,82	121,7
$Al_{(к)}$	0,00	0,00	28,32

Модда	Ҳосил бўлиш энталпияси, ΔH°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Ҳосил бўлиш изобар потенциали ΔG°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Абсолют энтропияси, S°_{298}, Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$Hg_2Cl_{2(к)}$	−265,0	−211	196
$HgO_{(к)}$(қизил)	−90,7	−58,5	72
$I_{2(г)}$	0,00	0,00	117
$I_{2(к)}$(ромб.)	0,00	0,00	116,15
$K_{(к)}$	0,00	0,00	64
$KCl_{(к)}$	−435,86	−408,32	82,7
$KClO_{3(к)}$	−391,2	289,9	−143,0
$KClO_{4(к)}$	−433	−304	151
$Mg_{(к)}$	0,00	0,00	32,5
$MgO_{(к)}$	−602	−570	27
$MgCO_{3(к)}$	−1113	−1029	66
$N_{2(г)}$	0,00	0,00	191,49
$NH_{3(г)}$	−46,2	−16,6	192,5
$NH_4Cl_{(к)}$	−314,5	−203,9	95
$NO_{(г)}$	90,37	86,69	210,6
$N_2O_{(г)}$	82,0	104,1	219,9
$N_2O_{3(г)}$	83,3	140,5	307
$NO_{2(г)}$	33,85	51,84	240,5
$N_2O_{4(г)}$	9,66	98,29	304,3
$N_2O_{5(к)}$	−42,7	114,1	178
$HNO_{3(с)}$	−174,1	−80,8	156,6
$O_{2(г)}$	0,00	0,00	205,03
$O_{3(г)}$	142,3	162,7	238,8
$OF_{2(г)}$	25,1	42,5	246,98
$P_{(к)}$(оқ)	0,00	0,00	44,4
$P_{(г)}$	54,9	24,4	280
$P_{(к)}$(қизил)	−17,4	−11,9	22,8
$P_{(к)}$(қора)	−38,9	−33,4	22,7
$P_4O_{6(к)}$	−1640		346,9 (г)
$P_4O_{10(к)}$	−2984	−2697,6	228,9
$PF_{3(г)}$	−956,5	−935,66	272,6
$PF_{5(г)}$	−1593	−1517,2	293
$PH_{3(г)}$	5,4	13,4	210,2
$H_3PO_{4(к)}$	−952,8	−1119,22	110,5
$S_{(к)}$(ромб.)	0,00	0,00	31,9
$S_{(к)}$(монокл)	0,30	0,10	23,6
$SO_{3(г)}$	−297	−300	249
$SO_{2(г)}$	−395,2	−370,4	256
$SiO_{2(к)}$(кварц)	−859	805	42
$SiH_{4(г)}$	34,7	57,2	204,56
$Sn_{(к)}$(оқ)	0,00	0,00	52
$Sn_{(к)}$(кулранг)	2,5	4,6	45
$SnCl_{4(с)}$	−545	−474	259
$SnO_{(к)}$	−286	−257	56
$SnO_{2(к)}$	−581	−520	52
$SrO_{(к)}$	−590,4	−559,8	54,4
$SrCO_{3(к)}$	−1218,4	−1137	97,1
$TiCl_{4(с)}$	−750	−674	253
$TiO_{2(к)}$(рутил)	−912	−853	50
$ZnCl_{2(к)}$	−416	−369	108
$ZnO_{(к)}$	−348	−318	44

Модда	Хосил бўлиш энтальпияси, ΔH°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Хосил бўлиш изобар потенциали ΔG°_{298}, кЖ·моль$^{-1}$	Абсолют энтропияси, S°_{298}, Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$AlF_{3(к)}$	−1301	−1230	96
$AlCl_{3(к)}$	−695	−637	167
$AlBr_{3(к)}$	−526	−505	184
$AlI_{3(к)}$	−315	−314	201
$Al_2O_{3(к)}$	−1670	−1576	50,99
$Al_2(SO_4)_{3(к)}$	−2785,29	−3102,9	239,2
$Au_2O_{3(к)}$	81	163	125
$As_{(кулранг)}$	−0,00	0,00	35
$AsF_{3(г)}$	−913	−898	289
$AsCl_{3(с)}$	−336	−295	233
$As_4O_{6(к)}$	−1314	1152	214
$Ba_{(к)}$	0,00	0,00	67
$BaCl_{2(к)}$	−860	−811	126
$BaO_{(к)}$	−558	−529	70
$BaCO_{3(к)}$	−1219	−1139	112
$Br_{2(с)}$	0,00	0,00	152
$C_{(к)}$(олмос)	1,897	2,8995	2,3765
$C_{(к)}$(графит)	0,00	0,00	5,69
$CO_{(г)}$	−110,52	−137,27	197,9
$CO_{2(г)}$	−393,51	−394,38	213,6
$CH_{4(г)}$	−74,85	−50,79	186,2
$C_2H_{2(г)}$	226,75	219,17	200,8
$C_2H_{4(г)}$	52,28	68,12	219,4
$C_2H_{6(г)}$	−84,67	−32,89	229,49
$C_3H_{8(г)}$	−103,85	−23,53	269,9
$Ca_{(к)}$	0,00	0,00	41,6
$CaO_{(к)}$	−636	−604	40
$CaCO_{3(к)}$	−1207	−1129	93
$CaCl_{2(к)}$	−795	−750	114
$Cd_{(к)}$	0,00	0,00	51
$CdO_{(к)}$	−255	−225	55
$CdCl_{2(к)}$	−389	−343	251
$Cl_{2(г)}$	0,00	0,00	222,9
$Cu_{(к)}$	0,00	0,00	33,3
$CuO_{(к)}$	−155	−127	44
$Cu_2O_{(к)}$	−167	−146	101
$F_{2(г)}$	0,00	0,00	203
$Fe_{(к)}$	0,00	0,00	27,15
$FeO_{(к)}$	−264,8	−244,3	60,75
$Fe_3O_{4(к)}$(магнетит)	−1117,1	−1014,2	146,2
$Fe_2O_{3(к)}$(гематит)	−822,2	−740,3	87,4
$H_{2(г)}$	0,00	0,00	130,6
$H_2O_{(г)}$	−241,83	−228,60	188,7
$H_2O_{(с)}$	−285,83	−237,18	69,91
$H_2O_{2(с)}$	−187,8	120,4	109,5
$HF_{(г)}$	−269	−271	174
$HCl_{(г)}$	−92,31	−95,27	186,7
$HBr_{(г)}$	−36,2	−53,2	198,5
$HI_{(г)}$	25,9	1,3	206,3
$H_2S_{(г)}$	−21	−33,8	205,7
$H_2SO_{4(с)}$	−814,2	−690,3	156,9
$Hg_{(с)}$	0,00	0,00	77

Агар реакциянинг ΔH° ва ΔS° қийматлари температура ўзгариши билан ўзгармайди, деб фараз қилсак, ΔG° температура ўзгариши билан $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ тенгламага мувофиқ ўзгаради. Агар T_1 ва T_2 да реакциянинг мувозанат константаси $K'_м$ ва $K''_м$ бўлса, изобар потенциалнинг ўзгариши бу иккала температура шароитларида қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta G_1 = \Delta H^\circ - T_1\Delta S^\circ = -2{,}303 \cdot R \cdot T_1 \lg K'_м$$

$$\Delta G_2 = \Delta H^\circ - T_2\Delta S^\circ = -2{,}303 \cdot R \cdot T_2 \lg K''_м$$

Аксинча, агар реакция учун ΔH° билан ΔS° (ёки ΔG°) маълум бўлса, реакциянинг T_1 ва T_2 лардаги мувозанат константалари учун қуйидаги тенгламани ёза оламиз:

$$\lg \frac{K'_м}{K''_м} = -\frac{\Delta H^\circ}{2{,}303 \cdot R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(VII.10)}$$

Системада мувозанат қарор топган вақтдаги температурада $\Delta G^\circ = 0$, $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$ ёки $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$ асосида ҳисоблаб топилади. VII.1-жадвалда келтирилган стандарт энтропия учун S^0_{298} ва энтальпия ΔH^0_{298} қийматларидан фойдаланиб, тегишли реакция учун ΔS° ва ΔH° ларни ҳисоблаб, реакциянинг қайси йўналиш билан бориши мумкинлигини айта оламиз. Шуни ҳам қайд этиш керакки, баъзан (термодинамика нуқтаи назаридан) ўз-ўзича бориши керак ($\Delta G^\circ < 0$) бўлган реакциялар ҳақиқатда амалга ошмаслиги ҳам мумкин. **Термодинамик хулоса — фақат вақтга боғлиқ бўлмаган имконият, холос.**

Қуйида (VII.11-қисм) бу масалага батафсил тўхталиб ўтамиз.

Мисол. Реакция $SO_2 + 0{,}5O_2 \rightleftarrows SO_3$ учун $\Delta G^\circ = -70$ кЖ га тенг. Шунга қарамасдан, бу реакция амалда ўз-ўзича бормайди, чунки реакциянинг тезлиги ниҳоятда кичик. Катализатор қўшиш билан реакция тезлиги ортади.

VII.6. Энтропия ва энтальпия факторлари

Изобар потенциал ёки Гиббс энергияси $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$; ΔH — энтальпия фактори, $T\Delta S$ эса — унинг энтропия фактори деб юритилади. Улар бир-бирига қарама-қарши интилишларни ифодалайди. ΔH системада тартибсизлик даражасини камайтиришга, $T\Delta S$ — тартибсизлик даражасини кўпайтиришга интилади. $\Delta G=0$ қийматга эга бўлганда энтальпия фактори унинг энтропия факторига тенг бўлади: $\Delta H=T\Delta S$. Бу шароитда система мувозанат ҳолатига келади. Ўз-ўзича содир бўладиган реакциялар учун $\Delta G<0$ дир.

Мазкур бобни ўрганишда бир неча муҳим тушунчалар, жараёнлар билан танишамиз. Уларни баён қилишдан аввал қандай мақсад билан бу бобдаги тушунчаларни эгаллаймиз, деган саволга жавоб бериш керак. Ҳар қандай янги тушунчани тўлиқ ўзлаштириш учун у билан боғлиқ бўлган бир неча мақсад ва малакаларга эга бўлиш зарур. Бу бобни ўрганар эканмиз, ўз олдимизга қуйидаги 5 та мақсадни қўямиз:

1. Термокимёвий тенглама бўйича бирор бирикманинг ҳосил бўлиш энтальпиясини ($\Delta H=\Delta U+p\Delta V$ ни) ҳисоблай билиш;

2. Термокимёвий тенглама асосида бирор реакция давомида энтальпиянинг ўзгариши (ΔH ни) — яъни реакциянинг манфий ишора билан олинган иссиқлик эффектини ($\Delta H=-Q_p$ ни) ҳисоблай олиш.

3. Реакция натижасида «энтропия» S нинг ўзгариши (ΔS) ни ҳисоблай олиш.

4. Термокимёвий тенгламалар асосида реакция давомида эркин энергия (изобар-изотермик потенциал ёки Гиббснинг эркин энергияси) ΔG ни ҳисоблай олиш.

5. Ҳисоблаб топилган ΔG нинг ишораси ва унинг сон қиймати асосида айни реакция мазкур шароитда бора оладими ва унинг содир бўлиши қайси йўналишда бўлади, деган саволларга аниқ жавоб беришимиз керак.

VII.7. Асосий тушунчалар

Энди баъзи асосий тушунчалар билан танишиб ўтамиз:

Термодинамика — макросистемаларнинг мавжуд бўла олиш имконияти ва шарт-шароитларини ўрганувчи фан тармоғи. Термодинамика бир неча кўринишга эга, чунон-

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

чи «умумий термодинамика», «техник термодинамика» ва «кимёвий термодинамика» ...

Кимёвий термодинамика — термодинамика қонунларининг кимёвий ҳодисаларга қўллаш билан шуғулланади. У кимёвий жараённинг иссиқлик баланси, яъни «термокимё» номи билан машҳур қисмга эга. Бу фан фазалараро мувозанатларни ҳам кимёвий мувозанатларни ўрганади. Барча кимёвий жараёнлар конкрет системаларда содир бўлади.

Термодинамик система деганда атроф-муҳитдан фикран ажралган деб қараш мумкин бўлган жисм ёки жисмлар йиғиндисини тушунмоқ керак. Системалар уч хил бўлади: 1 — ажралган, 2 — берк ва 3 — очиқ системалар.

Ажралган системада ташқи муҳит билан масса алмашинуви ҳам, энергия алмашинуви ҳам содир бўлмайди.

Берк системада ташқи муҳит билан фақат энергия алмашинуви мумкин, лекин масса алмашинуви мумкин эмас.

Очиқ системада ташқи муҳит билан масса алмашинуви ҳам, энергия алмашинуви ҳам содир бўлади. Биз бу бобда фақат берк системаларни қараб чиқиш билан чегараланамиз.

Системанинг ҳолати физик параметрлар билан белгиланади. Масалан, идеал газнинг ҳолати босим (P), ҳажм (V) ва температура (T) билан аниқланади. Бу уч катталик системанинг термодинамик параметрлари деб аталади. Система параметрларининг ўзгариши *жараён* деб аталади. Термодинамик системада содир бўладиган жараёнлар тўрт хил:

1) *Адиабатик жараён.* Бу жараён ажралган системаларда содир бўлади. Система бундай жараёнда фақат ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради.

2) *Изотермик жараён.* Бу жараён ўзгармас температурада (T=Const) содир бўлади.

3) *Изохорик жараён.* Бу жараён ўзгармас ҳажмда (масалан, ёпиқ идишда, берк реакторда) содир бўлади (V=Const).

4) *Изобарик жараён.* Бундай жараёнлар ўзгармас босим (P=Const)да содир бўлади. Мисол тариқасида оғзи очиқ идишда содир бўлаётган реакцияларни кўрсатиш мумкин. Биз бу бобда фақат берк системаларда содир бўладиган изобарик жараёнларни ўрганиш билан чекланамиз.

Термодинамик функциялар деганда термодинамик системанинг параметрлари орқали тавсифланадиган хоссаларни тушуниш керак. Уларнинг сони бешта: ички энергия

(U), энтальпия (H), энтропия (S), Гибсс энергияси (G) ва Гельмгольц энергияси ($F=U-TS$).

Биз кўриб чиққан тушунчалардан ташқари яна иккита тушунча бор:

Бирикманинг ҳосил бўлиш стандарт энтальпияси $\Delta H^0_{х.б}$ — 1 моль бирикма оддий моддалардан стандарт шароитда ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқликнинг қиймати ($\Delta H^0_{х.б}=-Q_p$; Q_p — жараённинг доимий босимдаги иссиқлик эффекти).

Иккинчи муҳим тушунча — термокимёвий тенгламалардир, бу тушунча билан бошланғич кимё курсида батафсил танишилади.

VII.8. Термокимёнинг асосий тушунчалари

Термокимё — реакцияларнинг энергетик эффектларини ўрганувчи соҳа, у кимёвий термодинамиканинг бир қисмини ташкил этади.

Кимёвий реакция берк системада содир бўлганида ташқи муҳит билан система орасида энергия алмашинуви юз беради. Бу энергия — реакция давомида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик энергиясидан иборат. Масалан, кўпинча реакция содир бўлиши учун реактордаги моддаларни қиздиришга тўғри келади. Биз юқорида $U=Q-A$ тенглама термодинамиканинг биринчи қонуни учун математик ифода эканлигини кўриб чиққан эдик.

Энди, «энтальпия» (H) тушунчаси энг муҳим термодинамик функция эканлигини айтиб ўтамиз, уни $H=U+PV$ тенглама билан ифодаланади. Реакциядан олдинги ҳолат учун системанинг энтальпияси $H_1=U_1+PV_1$, реакция тугагандан кейинги энтальпия $H_2=U_2+PV_2$ билан ифодаланади. Унда системадаги энтальпия ўзгариши $\Delta H=H_2-H_1$ га тенг бўлади. Юқорида $\Delta H=-Q_p$ эканлигини қайд этган эдик. Экзотермик реакциялар учун $H_2<H_1$, бинобарин, $\Delta H<0$. Эндотермик реакциялар учун $H_2>H_1$, бинобарин, $\Delta H>0$. Системанинг энтальпияси ΔH қийматлари кЖ · моль$^{-1}$ лар билан ўлчанади. Энг муҳим тушунчалардан бири — **«кимёвий бирикманинг стандарт ҳосил бўлиш энтлаьпияси»** эканлигини алоҳида кўрсатиб ўтамиз. Уни ΔH^0_{298} орқали ифодаланади. Гесс қонунига мувофиқ, реакциянинг энтальпияси жараёнда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки

$H = U + PV$

ва охирги ҳолатларига боғлиқ, лекин жараён қандай йўл орқали содир бўлишига боғлиқ эмас. Оддий моддаларнинг стандарт энтальпияси нольга тенг деб қабул қилинган.

VII.9. Ички энергия билан энтальпия орасидаги боғланиш

Ички энергиянинг ўзгариши $\Delta U=\Delta H-P\Delta V$ тенгламасини газ ҳолатидаги моддалар учун $P\cdot\Delta V=\Delta n\cdot R\cdot T$ эканидан фойдаланиб, $\Delta U=\Delta H-\Delta n\cdot R\cdot T$ шаклида ёза оламиз. Бунда Δn — реакция давомида дастлабки моддалар моль сонларининг ўзгаришини акс эттиради.

Мисол. 250 г сув 293,15 К да буғлатилганда унинг ички энергияси неча кЖ га ўзгаради? Сувнинг буғга айланиш солиштирма иссиқлиги 2451 $Ж\cdot г^{-1}$ га тенг, сув буғи идеаль газ қонунларига бўйсунади деб қабул қилинг.

Ечиш. $\Delta U=\Delta H-\Delta n\cdot R\cdot T$ тенгламадан фойдаланамиз: $\Delta H=2451\cdot250=612750$ Ж; $\Delta n=250:18=13,87$ *моль*, $R=8,3144$ $Ж\cdot моль^{-1}\cdot К^{-1}$. Демак, $\Delta U=612750-13,87\cdot8,3144\cdot293=579000$ Ж ёки 579 кЖ қадар ортади.

VII.10. Термодинамик катталикларни ҳисоблаш

1. Бирикманинг ҳосил бўлиш энтальпиясини ҳисоблаш. Бунинг учун VII.4 тенгламадан фойдаланамиз: $\Delta H^0_{махс.}$ ва $\Delta H^0_{даст.модда}$ қийматларини стандарт термодинамик катталиклар жадвалидан оламиз.

Мисол. Метил спиртнинг ёнишини ифодаловчи термокимёвий тенглама

$$CH_3OH_{(c)}+1,5O_{2(г)}=CO_{2(г)}+2H_2O_{(c)},\ \Delta H^0=-726,5\ кЖ$$

асосида метил спиртнинг ҳосил бўлиш стандарт энтальпияси $\Delta H^0_{х.б.}$ топилсин.

Ечиш. VII.1-жадвалдан керакли маълумотларни тўплаймиз:

Моддалар	ΔH^0_{298}, $кЖ\cdot моль^{-1}$
$O_{2(г)}$	0
$CO_{2(г)}$	−393,5
$H_2O^{(c)}$	−285,83

$\Delta H^0_{р-ия}=-726,5$ кЖ ва топилган қийматларни юқорида келтирилган (VII.4) формулага қўямиз: $-726,5=-(393,5-2\cdot285,83)-X-O$;

Бундан $X=238,105$ $кЖ\cdot моль^{-1}$

2. Больцман формуласи асосида модда энтропиясини ҳисоблаш

1 моль модда учун Больцман тенгламаси $S=R\ln W$ кўринишида ёзилади.

Мисол. Абсолют нольга яқин температурада углерод (II)-оксиднинг микроҳолати иккита кристалл тузилиш билан тавсифланади: бирининг атомлари СООС, СООС; иккинчисида эса — СО, СО, СО, СО кўринишига эга. Моддани энтропиясини ҳисобланг.

Ечиш. Кўрсатилган шароитда микроҳолатлар иккита имкониятга эга, шу сабабли $W=2$. Молекуланинг энтропияси: $S=R\ln W=8{,}3144\cdot 2{,}303\cdot \lg 2=19{,}145\cdot 0{,}3010=5{,}76$ Ж·мол$^{-1}$К$^{-1}$.

3. Реакция давомида энтропия ўзгаришини ҳисоблаш

Реакция натижасида энтропия ўзгариши $\Delta S^0_{\text{р-ия}}$ ни бизга таниш тенглама асосида ҳисоблаймиз: $\Delta S^0_{\text{р-ия}}=\Sigma S^0_{298\ (\text{маҳс})}-\Sigma S^0_{298\ (\text{бошл.модда})}$.

Мисол. Этиленнинг ёниш реакцияси $C_2H_{4(г)}+3O_{2(г)}=2CO_{2(г)}+2H_2O_{(б)}$ учун энтропия ўзгариши $\Delta S^0_{\text{р-ия}}$ топилсин.

Ечиш. Юқоридаги тенглама (а) га мувофиқ: $\Delta S^0_{\text{р-ия}}=(2S^0_{CO_2}+2S^0_{H_2O})-(S^0_{C_2H_4}+3S^0_{O_2})$. VII.1-жадвалдан $\Delta S^0_{\text{р-ия}}=[2(213{,}64-69{,}91)]-(219{,}44-0)=347{,}66$ Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Мисол. Сирка кислотасининг суюқланиш температураси 16,6°С га тенг. Унинг солиштирма суюқланиш иссиқлиги 194 Ж·г$^{-1}$. Уч моль сирка кислота суюқланганида унинг энтропияси неча Ж·К$^{-1}$ га ўзгаради?

Ечиш. Суюқланиш иссиқлиги орқали энтропия ўзгаришини $\Delta S=Q:T$ формуласидан топамиз; кислотанинг моляр массаси 60 г·моль$^{-1}$ га тенг. Берилган кислота массаси 3·60=180 г бўлади. Унда $Q=194\cdot 180=3492$ Ж бўлади. Кельвин шкаласида суюқланиш температураси 273,15+16,60=289,75 К. Унда $\Delta S=3492:289{,}75=120{,}5$ Ж·К$^{-1}$.

4. Реакция натижасида Гиббс энергиясининг ўзгаришини ҳисоблаш

Бундай масалаларни ечиш учун шартга қараб $\Delta G^0_{р\text{-ия}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (с) ёки $\Delta G^0_{р\text{-ия}} = \Sigma \Delta G^0_{298(\text{маҳс})} - \Sigma \Delta G^0_{298(\text{даст.модда})}$ (д) формулалардан фойдаланиш мумкин.

Мисол. VII.1-жадвалдан фойдаланиб қуйидаги вазифаларни бажаринг: а) қуйидаги реакциялар учун бошланғич ва реакция маҳсулотларининг ΔG^0_{298} қийматларини топиб тегишли реакцияларнинг $\Delta G^0_{298(р\text{-ия})}$ катталикларини ҳисобланг:

а) $MgO_{(к)} + CO_{2(г)} = MgCO_{3(к)}$
б) $BaO_{(к)} + CO_{2(г)} = BaCO_{3(к)}$
в) $CaO_{(к)} + CO_{2(г)} = CaCO_{3(к)}$
г) $SrO_{(к)} + CO_{2(г)} = SrCO_{3(к)}$

Олинган натижалардан фойдаланиб MgO — CaO — SrO — BaO қаторида оксидларнинг асослик хоссалари ва тегишли карбонатларнинг ҳосил бўлиши учун $\Delta G^0_{\text{хос. бўл.}}$ қийматлари орасидаги боғланишни аниқланг.

Е ч и ш . Қуйидаги формула асосида

$$\Delta G^0_{р\text{-ия}} = \Sigma \Delta G^0_{(\text{маҳс})} - \Sigma \Delta G^0_{(\text{даст.модда})}$$

тегишли жараёнлар учун қуйидаги қийматларни оламиз:

а) $\Delta G^0_{\text{хос. бўл.}}$: а) −65,985; б) −216,225;

в) −130,225 ва г) −184,425 кЖ.

MgO, CaO, SrO, BaO қаторида ΔG^0_{298} нинг манфий қиймати ортиб бориши ишқорий-ер металл оксидининг асослик хоссаси ортиб боришини тасдиқлайди.

Мисол. Стандарт шароитда Fe_3O_4 водород таъсирида қайтариладими?

Е ч и ш . Термодинамик хоссалар жадвалидан керакли қийматларни топиб қуйидаги реакция учун ҳисобларни амалга оширамиз:

$$Fe_3O_{4(к)} + 4H_{2(г)} = 3Fe_{(к)} + 4H_2O_{(г)}$$

$\Delta H^0_{298(\text{реакция})} = -4 \cdot 241{,}83 - (-267{,}8) = -699{,}52$ кЖ·моль$^{-1}$

$\Delta S^0_{298(\text{реакция})} = (3 \cdot 27{,}28 + 4 \cdot 188{,}72) - (36{,}2 - 4 \cdot 131{,}08) =$

$= 276{,}20$ Ж·моль$^{-1}$·градус$^{-1}$.

Энди $\Delta G^0_{\text{р-ия}}$ ни ҳисоблаймиз:

$$\Delta G^0_{\text{р-ия}} = \Delta H^0_{\text{р-ия}} - T\Delta S^0_{\text{р-ия}}$$

Шуни эсда тутиш керакки, реакция энтальпияси кЖ·моль$^{-1}$ лар билан, энтропияси эса Ж·моль$^{-1}$·градус$^{-1}$ ларда ифодаланади. Шуни ҳисобга олган ҳолда $\Delta G^0_{\text{р-ия}} = -699{,}52 - \frac{298 \cdot 276{,}20}{1000} = -781{,}83$ кЖ·моль$^{-1}$. Топилган натижа нольдан кичик, яъни стандарт шароитда Fe_3O_4 водород таъсирида осон қайтарилади.

VII.11. Реакциянинг йўналиши

Реакциянинг «ўнг» ёки «чап» томон йўналиши тўрт хил вариантга эга бўлиши мумкин. Бу ҳолатларни конкрет мисолларда кўриб чиқамиз.

1. Энтропия ортиши билан борадиган экзотермик реакциялар (яъни $\Delta H<0$ ва $\Delta S>0$). Бундай реакциялар жумласига бир молекуланинг бир неча молекулаларга парчаланиш реакциялари киради. Масалан, H_2O_2 нинг 298 К да ва босим 101,325 кПа шароитда парчаланиши (диспропорцияланиши):

$$2H_2O_{2(c)} \rightarrow 2H_2O_{(c)} + O_{2(г)}$$

$$\Delta H^0_{\text{р-ия}} = -211{,}43 \text{ кЖ·моль}^{-1},$$

$$\Delta S^0_{\text{р-ия}} = 298 \text{ Ж·моль}^{-1}\text{·градус}^{-1};$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -250{,}37 \text{ кЖ·моль}^{-1}$$

Гиббс энергиясининг манфий қиймати бу реакция ўз-ўзидан содир бўлишини кўрсатади. Лекин юқорида айтилгандек, биз топган хулоса *термодинамик хулоса* бўлиб, баъзан бундай хулоса *фақат имкониятнигина кўрсатади*. Реакцияларнинг ҳақиқатан бориш-бормаслиги *кинетик омилларга ҳам боғлиқдир*.

2. *Энтропия камайиши билан борадиган эндотермик реакциялар* (яъни $\Delta H>0$, $\Delta S<0$). Бундай реакциялар қайтмас тарзда бора олмаслиги мумкин, чунки бу ҳол учун $\Delta G^\circ>0$ дир. Масалан, стандарт шароитда

$$N_{2(г)}+2O_{2(г)}\rightarrow 2NO_{2(г)}$$

реакция ўз-ўзича бора олмайди. Бу ҳол учун $\Delta H^0_{р\text{-ия}} = -67{,}83$ кЖ·моль$^{-1}$, $\Delta S^0_{р\text{-ия}} = -359{,}67$ Ж·моль·градус$^{-1}$, $\Delta G^0_{р\text{-ия}} = 103{,}83$ кЖ·моль$^{-1}$

3. *Энтропия камайиши билан содир бўладиган экзотермик реакциялар* ($\Delta H<0$, $\Delta S<0$), Температура ортиши билан энтропиянинг ўзгариши кам бўлишини эътиборга олсак, бу хилдаги реакциялар $T\cdot\Delta S$ қиймати кичик бўлган паст температуралардагина ўз-ўзича бориш эҳтимоллиги катта бўлиши мумкин деб айта оламиз. ΔH° нинг абсолют қиймати $T\cdot\Delta S$ никидан катта бўлган ҳолда $\Delta G^\circ<0$ бўлади. Масалан:

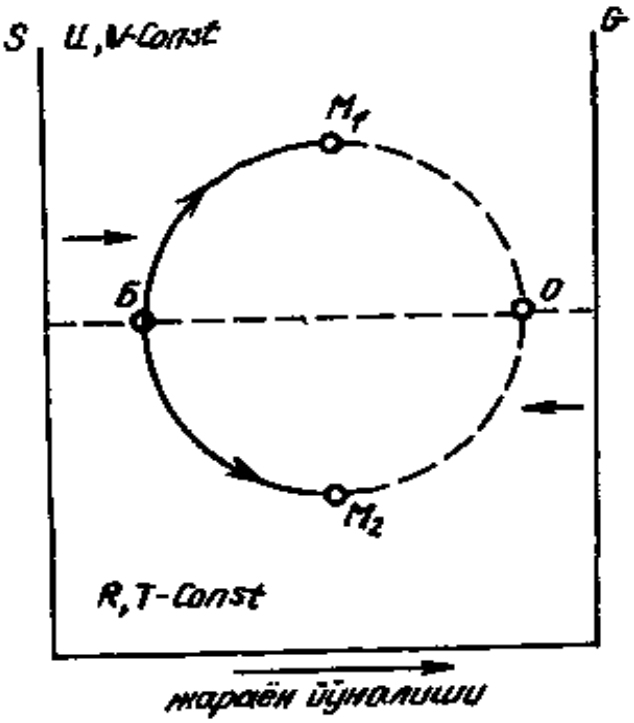
$$N_{2(г)}+3H_{2(г)}\rightleftarrows 2NH_{3(г)}$$

реакцияси учун $\Delta H^\circ = -92{,}40$ кЖ, $\Delta S^\circ = -200{,}06$ Ж·моль$^{-1}\cdot$К$^{-1}$, бундан $\Delta G^0_{р\text{-ия}} = -92{,}4+\frac{298\cdot 200{,}06}{1000} = -32{,}8$ кЖ.

Кўринишича, Гиббс энергиясининг қиймати манфий ишорага эга, бу ҳолда ҳам жараён ўз-ўзича ўнг томонга бориши керак. Лекин, стандарт шароитда бу жараённинг тезлиги чексиз кичик. Уни амалга ошириш учун юқори босим (415– 4150 кПа), юқори температура (400–450°С) ва катализатор (ғовак ҳолдаги темир) мавжуд бўлган шароитдагина сезиларли тезликка эга бўлади.

4. *Энтропия ортиши билан содир бўладиган эндотермик реакциялар (яъни $\Delta H>0$ ва $\Delta S>0$).* Бундай реакциялар юқори температураларда ўз-ўзича амалга ошиши мумкин, чунки бу шароитда $T\cdot\Delta S$ (энтропия омили) реакциянинг энтальпияси (ΔH) дан катта бўлади. Бу вариантга асосан маҳсулот молекулаларининг сони дастлабки моддалар молекулаларининг сонидан ортиқ бўлган эндотермик реакциялар мисол бўлаолади. Умуман, бу қоидага мувофиқ ΔG° нинг ишораси температура қандай бўлишига қараб ўзгариши мумкин.

Мисол. $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ реакция учун $\Delta H^\circ = 58$ кЖ, $\Delta S^\circ = 176$ Ж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, бинобарин, $\Delta G^\circ = 58 - 298\frac{176}{1000} = 5{,}55$ кЖ. Бу реакция учун ΔG° нинг қиймати нолдан катта, демак, бу реакция 298 К да ўз-ўзича содир бўла олмайди. Агар температурани оширсак, масалан, $T = 398$ К га етказилса, реакция ўз-ўзидан содир бўла олади, чунки 398 К да ΔG° манфий ишорага эга бўлади: $\Delta G^\circ = 58 - \frac{398 \cdot 176}{1000} = -12{,}05$ кЖ.



VII.2-расм. Кимёвий жараённинг амалга ошишида энтропия (S) ва изобар потенциал (G) нинг ўзгариши: BM_1=ўз-ўзидан содир бўладиган қайтмас жараён, BM_2=ўз-ўзидан содир бўлмайдиган қайтмас жараён, M_1 ва M_2 — мувозанат ҳолатлар.

5. Ниҳоят, $\Delta G^\circ = 0$ бўлганда, реакцион система мувозанат ҳолатга келади. Бу ҳолда системанинг эркин энергияси минималь қийматга эга бўлади. Агар $\Delta G^\circ = 0$ бўлса, $\Delta H^\circ = T \cdot \Delta S$ бўлади. Бунда $T = \Delta H^\circ / \Delta S$ келиб чиқади. Шунга кўра, биз охирги формула асосида тўғри ва тескари жараёнларнинг температураларини ҳисоблаб топишимиз мумкин. VII. 2-расмда турли шароитда S ва G ларнинг реакция давомида ўзгариши акс эттирилган.

Хулосалар

1. Кимёвий реакцияларнинг энергетикасини ўрганишда термодинамика асосларидан кенг фойдаланилади. Термодинамика жуда катта сондаги заррачалар мавжуд бўлган системаларга оид илмий соҳа бўлиб, унинг қонунлари кимё ва физик-кимё муаммоларини ечишда қўлланилади.

2. Кимёвий термодинамика ёрдамида ечиладиган муаммолар қуйидагилардан иборат: а) қандай шароитда кимёвий жараён амалга ошиши мумкин? б) қандай шароитда моддалар барқарор ҳолат касб этади? в) қандай шароитда ёнаки реакцияларнинг боришини сусайтириш ва уларни

бутунлай тўхтатиш мумкин? г) қандай температура, босим ва концентрацион шароит яратилганда айни кимёвий жараёндан максимал (оптимал) самара ҳосил қилиш мумкин? д) айни кимёвий жараённинг принципиал амалга ошиши учун қандай шартлар мавжуд? Бу саволларнинг жавоби кимёвий термодинамика мазмунини ташкил этади.

3. Қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатдаги моддаларнинг ҳолатлари бирнеча термодинамик функциялар билан ифодаланади. Системанинг тўлиқ ва ички энергияси, энтальпияси, энтропияси, Гиббс ва Гельмгольцнинг эркин энергияси ана шулар жумласидандир.

4. Агар система ташқи муҳит билан иссиқлик алмашинмаса, унинг ички энергияси ўзгармай қолади. Бундай системада энергия компонентлар орасида қайта тақсимланиш билан чегараланади.

5. Стандарт шароитда барқарор бўлган оддий моддалар (элементлар)нинг ҳосил бўлиш стандарт энтальпияси нолга тенг деб қабул қилинади.

6. Ҳар қандай термодинамик система ўзининг энергиясини минимал миқдорга етказишга, ўз ҳолатини эҳтимолликнинг энг катта бўлган ҳолатига ўтказишга интилади. (Г. Н. Льюис термодинамиканинг II қонунини шундай таърифлаган). Эҳтимоллиги энг катта бўлган ҳолатда системадаги заррачалар ниҳоятда бетартиб жойлашган бўлади.

7. Ташқи муҳитдан ажратилган системада ўз-ўзича борадиган жараёнлар энтропия ўсадиган йўналишда содир бўлади.

8. Системанинг барқарорлиги энтальпия ва энтропия омиллари орасидаги айирмага боғлиқ ($\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$). Энтальпия қийматининг камайиб, энтропия омили катталашган ҳолатда жараённинг амалга ошиш имконияти катталаша боради.

9. Ҳар қандай реакциянинг термодинамик функцияси (Х)нинг ўзгариши реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш функциялари (ΔH, $\Delta S\Delta G$) йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш функциялари йиғиндиси орасидаги айирмага тенг:

$$X_{\text{р-ция}} = \sum X_{\substack{\text{ҳосил бўлиш}\\(\text{маҳсулот})}} - \sum X_{\substack{\text{ҳосил бўлиш}\\(\text{дастлабки моддалар})}}$$

10. Термодинамикада системанинг бажарган иши мусбат ишора билан ифодаланади; система устида бажарилган иш эса манфий ишора билан олинади. Термодинамикада системага берилган энергия мусбат, система томонидан чиқарилган энергия эса манфий ишорали деб қабул қилинади.

Савол ва топшириқлар

1. Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти, системанинг ички энергияси, энтальпия қандай ишоралар билан ёзилади?

2. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва унинг кимё учун қўлланилиши, Гесс қонунини баён этинг.

3. Моддаларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпиялари.

$\Delta H = \Delta U + \Delta\eta RT$ тенгламани келтириб чиқаринг.

4. Боғланиш энергиясини ҳисоблаш учун мисол келтиринг.

5. Термодинамиканинг иккинчи қонуни, энтропия, Гиббс энергияси тушунчаларини баён этинг.

6. $2HBr_{(г)}+Cl_{2(г)}=2HCl_{(г)}+Br_{2(г)}$

реакциясининг иссиқлик эффекти (ΔH) ни ҳисоблаб чиқаринг.

7. Метил спирт ёнганида қуйидаги реакция содир бўлади:
$2CH_3OH_{(с)}+3O_{2(г)}=2CO_{2(г)}+4H_2O_{(с)}$. Агар $\Delta H_{298}CO_2$ учун 393,5 кЖ·моль$^{-1}$; $\Delta H^0_{298}\,H_2O$ учун $-285{,}84$ кЖ·моль$^{-1}$; $\Delta H^0_{298}\,CH_3OH$ учун $-238{,}7$ кЖ моль$^{-1}$ бўлса, метил спиртининг ёниш стандарт энтальпияси топилсин.)

8. Этилен ёнганда карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади. Шу реакция учун энтропия ўзгаришини топинг.

9. $Fe_3O_{4(к)}+CO_{(г)}\rightleftarrows 3FeO_{(к)}+CO_{2(г)}$

тенглама билан ифодаланадиган реакция стандарт шароитда қайси йўналишга эга бўлади?

10. Бизга $TiCl_{4(к)}+4Na_{(к)}=4NaCl_{(к)}+Ti_{(к)}$ реакция берилган. Қуйидаги маълумотлардан фойдаланиб, шу реакция қандай температурада мувозанат ҳолатга келишини ҳисоб-

ланг: $\Delta H^0_{298}\,TiCl_{4(к)}=-800{,}0$ кЖ·моль$^{-1}$, $\Delta H^0_{298}\,NaCl_{(к)}=-410{,}9$ кЖ·моль$^{-1}$, $S^0_{298}\,TiCl_{4(к)}=249$ Ж·моль$^{-1}\cdot$К$^{-1}$, $S^0_{298}\,Na_{(к)}=51$ Ж·моль$^{-1}\cdot$К$^{-1}$, $S^0_{298}\,Ti_{(к)}=30{,}66$ Ж·моль$^{-1}\cdot$К$^{-1}$, $S^0_{298}\,NaCl_{(к)}$, $S^0_{298}\,NaCl_{(к)}=72{,}36$ Ж·моль$^{-1}\cdot$К$^{-1}$ (масалани ечишда $\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$ ва $T=\frac{\Delta H_{(реакция)}}{\Delta S_{(реакция)}}$ формулалардан фойдаланинг).

VIII БОБ
СУВ ВА ЭРИТМАЛАР

VIII.1. Табиатда сув

Сув водород ва кислороддан иборат мураккаб модда. Унинг буғ ҳолатидаги формуласи H_2O. Сув таркибида масса жиҳатидан 11,11% водород ва 88,89% кислород бор. Умуман планетамиздаги сув миқдори $2\cdot10^{18}$ тоннага етади. Табиатдаги сув тоза эмас: унда доимо эриган ва муаллақ ҳолатдаги моддалар учрайди. Сувда учрайдиган моддаларнинг таркиби сувнинг келиб чиқишига боғлиқ. Дарё ҳамда булоқ сувларида, асосан, кальций ва магний бикарбонатлар бор бўлиб, улар (темир бикарбонатлар билан бирга) сувнинг умумий «каттиқлигини» ташкил этади. Сувнинг кальций ва магний ионларининг миллиэквивалентлар ҳисобидаги умумий қаттиқлиги

$$K=\frac{мгCa}{20{,}04}+\frac{мгMg}{12{,}16} \qquad (VII.1)$$

тенглама билан ҳисобланади. Бу ерда, мг Са ҳамда мг Mg — 1 литр сувдаги магний ва кальций ионларининг миллиграммлар ҳисобидаги миқдори.

Қаттиқлиги 4 мг экв·л$^{-1}$ дан кам бўлган сув *юмшоқ сув* ва 4 — 8 мг-экв·л$^{-1}$ бўлган сув *ўртача қаттиқ сув*, қаттиқлиги 8—12 мг экв·л$^{-1}$ бўлган сув *қаттиқ сув*, қаттиқлиги 12 мг экв·л$^{-1}$ дан ортиқ бўлган сув эса *ўта қаттиқ сув* ҳисобланади.

Сувнинг карбонат қаттиқлигидан ташқари, яна унинг «нокарбонат» ёхуд «доимий қаттиқлиги» ҳам мавжуд. Унинг ҳосил бўлишида асосан сульфатлар (масалан, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $FeSO_4$) катта роль ўйнайди. Сувнинг умумий қаттиқлигини карбонат ва нокарбонат қаттиқликлари йиғиндиси ташкил этади.

Ер ости сувларида ўша жойнинг тоғ жинслари таркибига кирувчи моддалар учрайди. Кўпинча минерал сувларда маълум миқдорда темир ва маргенец бирикмалари бўлади; минерал сувда бу бирикмалардан кўп бўлса, сув сарғиш-яшил тусли, мазаси ёқимсиз бўлади. Минерал сувда азот, кислород ва карбонат ангидрид газлари эриган ҳолда бўлади. Табиий сувларнинг орасида энг тозаси ёмғир, қор, дўл сувлари ҳисобланади. Бу сувларда ҳам чанг-тўзон, атмосферада содир бўладиган электр разрядлар натижасида вужудга келадиган бирикмалар (масалан, аммоний нитрат), атмосферадаги газларнинг бир қисми эриган ҳолда бўлади.

Сувда бошқа моддалар эриган ҳолда бўлганидек сувнинг ўзи ҳам бошқа моддалар таркибида учрайди. Кимёвий бирикмалар таркибида учрайдиган сувлар қуйидагича номланади. 1) конституцион сув; бундай сув кимёвий бирикма билан қаттиқ боғланган бўлади; масалан кальций бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$ таркибидаги сув конституцион сувдир; 2) кристаллизацион сув; бундай сув кимёвий бирикма билан маълум стехиометрик нисбатда бириккан бўлади. Масалан, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ёки магний сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ таркибидаги сув — кристаллизацион сувдир; 3) гигроскопик сув; баъзи моддалар ҳавода турганида нам тортиб қолади; ана шундай сув гигроскопик сув дейилади.

VIII.2. Сувни тозалаш

Сувдаги муаллақ моддалар ва қисман микроорганизмлар сувни фильтрлаш вақтида ажратилади. Бу мақсад учун сувни шағал, қум қаватидан, баъзан эса ғовак сополдан ўтказиб фильтрланади. Сувни фильтрлашдан аввал унга алюминий сульфат қўшиб лойқалар тиндирилади. Сувдаги микробларни ўлдириш учун сувга оз миқдорда (1 л сувга 1 мг ҳисобида) хлор юборилади. Сўнгра бундай сув қувурларга берилади. Тоза сув олиш учун водопровод сувини шиша, кварц, платина ёки қалайдан ясалган идишларда ҳайдалади, натижада дистилланган сув оли-

нади. Дистилланган сувда органик моддалар қолиши мумкин. Шунинг учун бу сувга калий перманганат эритмаси қўшиб, қайта ҳайдаб бидистиллат ҳосил қилинади.

Сувни музлатиш орқали ҳам тозалаш мумкин, чунки дастлаб ҳосил бўлган музни суюқлантириш йўли билан сув олиш мумкин.

Техникада сувни тозалашда ион-алмашиниш жараён катта аҳамиятга эга. Ион-алмашиниш жараён пермутит ва цеолит номли анорганик бирикмалар, шунингдек, ионитлар ёки вофатитлар номли органик бирикмалар ёрдамида амалга оширилади. Пермутит — $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 5H_2O$ ёки $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 5H_2O$ таркибли алюмосиликат бўлиб, у каолин, ортоклаз ва сода аралашмасини қиздириб суюқлантириш натижасида олинади. Пермутит сувга солинса, унинг натрий ионлари сувдаги кальций, магний ва темир каби ионлар билан алмашинади, масалан: $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]+Ca^{2+}\rightarrow Ca[Al_2Si_3O_{10}]+2Na^+$ Сувни (асосан, сувнинг «каттиқлигини» ташкил қиладиган кальций, магний ва темир) тузлардан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан аста-секин ўтказилади. Фойдаланиб бўлинган пермутит ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади ва пермутитни яна қайтадан ишлатиш мумкин бўлади.

Эндиликда сув саноатда тозалаш учун пермутитлардан ташқари синтетик полимер моддалар — ионитлардан фойдаланилмоқда. Ионитлардан фойдаланиб, сувни унда эриган барча тузлардан тозалаш мумкин. Ионитлар сувда ва бошқа эритувчиларда эримайдиган полимер моддалардир. Улар икки хил бўлади: катионитлар ва анионитлар. Катионитлар ўз таркибидаги катионларни сувдаги бошқа катионларга алмаштира олади. Катионит таркибида углеводород радикали (R) дан ташқари катионлар билан бирика оладиган сульфогруппа ($-SO_3H$), карбоксил группа ($-COOH$) ва бошқа группалар бўлади. Анионитлар таркибида эса углеводород радикалидан ташқари, кислоталар билан бирика оладиган асос хусусиятга эга бўлган гуруҳлар (масалан, аминогруппа) бўлади.

Ҳар хил тузлар (масалан, $CaSO_4$, $NaCl$) дан тозаланиши керак бўлган сувни аввал водород ионлари бўлган катионит қаватидан ўтказилади; бунда катионитнинг водород ионлари кальций ва натрий ионлари билан алмашинади: $R-SO_3H+Na^+\rightarrow R-SO_3Na+H^+$

$$2(R{-}SO_3H)+Ca^{2+}\rightarrow(R{-}SO_3)_2Ca+2H^+$$

Натижада сувдаги металл ионлари катионит билан бирикади, сувда эса водород ионлари пайдо бўлади, натижада сув кислота хусусиятга эга бўлиб қолади. Сўнгра бундай сувни анионит жойлашган цилиндрсимон найдан ўтказилади. Бу ерда сувдаги анионлар ва водород ионлари анионит билан реакцияга киришади-да, сув барча ионлардан тозаланади, масалан: $R_4NOH+H^++Cl\rightarrow R_4NCl+H_2O$

$$2R_4NOH+2H^++SO_4^{2-}\rightarrow(R_4N)_2SO_4+2H_2O$$

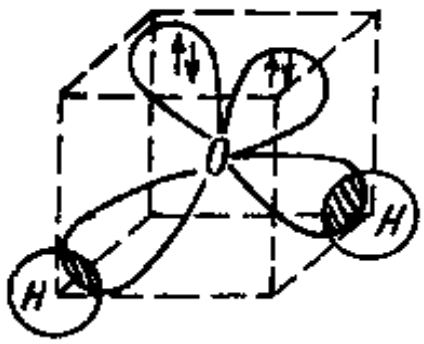
Катионит ва анионитлар маълум миқдордаги ионлар (масалан: 1 г ионит 3 мг-экв ион билан) реакцияга киришганидан кейин тўйиниб қолади ва ўз активлигини йўқотади. Лекин ионитларни қайтадан фойдаланишга яроқли қилиш қийин эмас. Фойдаланишга яроқсиз катионитни кислота билан, анионитни — ишқор билан ювиш орқали уларни қайтадан ишга тушириш мумкин.

Энг тоза сув электр токини жуда ёмон ўтказиши (қарийиб $0{,}2\cdot10^8$ см·ом солиштирма қаршиликка эга бўлгани) сабабли, сувнинг тозалик даражаси ў л ч о в и сифатида сувнинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланилади.

VIII.3. Сув молекуласининг тузилиши

Ўтган асрнинг бошларида сув оддий H_2O молекулалари билан бир қаторда қўшалоқ $(H_2O)_2$, уч каррали $(H_2O)_3$ ва ундан ҳам мураккаброқ заррачалардан таркиб топган ассоциатлардан иборат деб ҳисобланарди. Бу фикр тасдиқланмади ва рентген структур анализи сувда молекулалар тартиб билан жойлашганини кўрсатди. Сувнинг тузилиши жуда яхши ўрганилган. Сув молекуласида H—O—H бурчаги 104,5° ни ташкил қилади, уларнинг жойлашиши уч-бурчак шаклига эга. 1951 йилда Н. Бьеррум сув молекуласи тетраэдрик тузилишга эга, деган тасаввурга келди.

Валент боғланишлар назариясига кўра, сув молекуласида кислород атоми sp^3-гибридланган ҳолатда бўлади. Кислороднинг иккита sp^3-гибридланган орбиталлари водород атомларининг s-орбиталлари билан бирикиб иккита O—H боғланишни ҳосил қилади. Кислород атомининг қолган иккита sp^3-орбиталларига иккита жуфт электронлар (тақсимланмаган электрон жуфтлари) жойланиб, улар боғланишда иштирок этмайди. Бунга кўра, сув молекуласининг кислород атоми тетраэдрнинг марказига жойлашган. Ик-



VIII.1-расм. Сув молекуласининг фазовий тузилиши.

кита H—O боғланишлар унинг икки чўққиси томон йўналган. Тетраэдрнинг қолган икки чўққисида икки жуфт электронларга эга гибрид орбиталлар жойлашади.

Шунинг учун ҳам H—O—H бурчак 104,5° га тенг. O—H боғланишнинг қутблилиги жуда кичик, сув молекуласининг диполь моменти $0{,}613 \cdot 10^{29}$ Кл.м.га тенг. Сувнинг шу қадар юқори диполь моментга эга бўлишига сабаб кислород атомида икки эркин жуфт электроннинг борлигидир. Сув қутбли модда.

Сув молекуласида электрон булутининг тузилиши VIII. 1-расмда келтирилган. Сув молекуласида кислород атоми билан водород атоми орасидаги (O—H) масофа 0,096 нм, водород атомлари орасидаги (H—H) масофа 0,154 нм, муз молекуласида кислород валентликлари орасидаги бурчак 109,5° га тенг. Музнинг кристалида молекулалараро масофа 0,276 нм га тенг. Шунга асосланиб муздаги сув молекуласининг радиуси 0,138 нм деб қабул қилинган.

Муз шундай тузилганки, унинг кристалидаги ҳар қайси молекулани бошқа тўртта молекула курашиб олади; демак, музда сув молекуласининг координацион сони 4 га тенг: бу молекулалар ўзаро водород боғланишлар воситасида боғланади. Шундай қилиб музда сув молекулалари ўзаро тетраэдрик равишда жойлашган бўлиб, бу ҳолат уларнинг суюқ сувдагига нисбатан ғовакроқ жойлашганлигини тушунтиради. Музнинг ана шундай тузилиши суюқ сувда ҳам асосан сақланиб қолади (шунга асосланиб сув молекуласида кислород атоми қисман sp^3-гибридланади, деб фараз қилинган); муз суюқланганда молекулараро масофа кичиклашади; температура ошганида сув молекулаларининг координацион сони ҳам ортади; бунинг натижасида заррачалар зич жойлаша бошлайди. Шунинг учун сувнинг солиштирма массаси музникидан каттароқдир.

Кимёвий бирикмаларда координацион боғли ва кристаллизацион боғли сувлар учрайди. Биринчи ҳолда сув мураккаб модда таркибидаги металл иони билан бевосита боғланади (масалан, $[Co(H_2O)_6]Cl_2$). Тузлар таркибидаги кристаллизация суви кўпинча тузнинг кристалл панжарасидаги бўш жойларни тўлдиради. Баъзи кристаллгидратларда жуда кўп сув бўлади, масалан, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Бун-

дай моддалар худди муз каби тузилишга эга. Панжара бўшлиқларига тузни ташкил этувчи заррачалар жойлашиб олади. Улар музнинг кристалл панжарасини мустаҳкамлайди. Масалан, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 0°С ўрнига 65°С да суюқланади.

Сув молекулалари ўзаро водород боғланишлар орқали боғланган бўлиб, юқори температурада бу боғлар кучсизланади ва улар сони камаяди. Сувда бошқа ион ва молекулалар пайдо бўлиши билан сувнинг ассоциланиш даражаси пасаяди.

Табиатда асосан икки хил сув мавжуд — бири оддий сув H_2O ва иккинчиси оғир сув — D_2O дир. Оғир сувнинг таркибида водород изотопи — дейтерий бўлади. H_2O нинг молекуляр массаси — 18,016, D_2O ники 20,029. Оғир сувда анорганик тузлар нисбатан қийин эрийди.

VIII.4. Сувнинг физик хоссалари

Сув ҳидсиз ва мазасиз суюқлик; юпқа сув қатлами рангсиз, қалин сув қатлами эса ҳаво ранглидир, чунки сув оқ нурнинг қисман қизил нурларини ютади, қизил ранг учун зангори ранг тўлдирувчи бўлганлиги сабабли қалин қаватдаги сув ҳаво ранг тусга эга.

Сувнинг −4°С даги зичлиги 1 $г \cdot см^{-3}$ га тенг; +4°С дан юқорида ҳам, ундан пастда ҳам сувнинг зичлиги 1 дан кичик бўлади. Бу ҳодиса **сувнинг зичлик аномалияси** деб аталади. Тоза сув 0°С да музлаб, 101,325 кПа га тенг босимда 100°С да қайнайди.

Тоза сувнинг солиштирма иссиқлик сиғими барча суюқ ва қаттиқ моддаларникидан катта бўлиб, 4,18 $Ж \cdot г^{-1}$ га тенг; демак 1 г сувни 1°С иситиш учун бошқа моддаларни иситишга сарфланадиган иссиқликка нисбатан кўпроқ иссиқлик талаб этилади. Бу ҳодиса сувнинг — иссиқлик сиғим аномалиясини ташкил этади.

Жуда тоза сувни эҳтиётлик билан аста-секин совитиб борилса, у 0°С дан пастда ҳам музламаслиги мумкин. Бундай «ўта совиган» сув барқарор ҳолатда бўлмайди; уни силкитилса ёки ичига бирор кристалл ташланса, у дарров музлаб қолади. Сувни — 33°С га қадар совитиш мумкин. Шунингдек, газ ва муаллақ моддалардан тозаланган сувни тоза идишда ўта иситиш ҳам мумкин; бундай сувни аста-секин 100°С дан юқори температурага қадар иситилганда ҳам у қайнамайди. Ҳозирча сувни +270°С га қадар ўта иситиш мумкинлиги аниқланган. Ўта иситилган сув

ҳам барқарор ҳолатда бўлмайди; бироз чайқатилса, бундай сув жуда тез кўп буғ ҳосил қилиб қайнайди.

Ўта иситиш ҳодисаси баъзан кўнгилсиз ҳодисаларга сабаб бўлади. Шу сабабли лабораторияларда суюқликни ўта исиш ҳодисасини бартараф қилиш учун қайнатилиши керак бўлган суюқликка юқори томони беркитилган ва паст томони очиқ шиша капилляр найчалар солинади; найча ичидаги ҳаво аста-секин чиқиб, суюқликнинг бир меъёрда қайнашига имкон беради.

Сув уч агрегат ҳолатда: 1) муз, 2) сув, 3) буғ ҳолатида бўлади. Сувнинг бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтиши иссиқлик ютилиши ёки иссиқлик ажралиши билан боради. Масалан, 18 г музни 0°С да сувга айлантириш учун 5,94 кЖ иссиқлик керак бўлади. Аксинча, 18 г сув музлаганда ўшанча иссиқлик чиқади. Буни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$(H_2O)_{суюқ} \rightleftarrows (H_2O)_{муз} + 5{,}94 \text{ кЖ}$$

Агар 18 г сув буғи 100°С да 18 г сув ҳолатига ўтса, 39,64 кЖ иссиқлик чиқади:

$$(H_2O)_{буғ} \rightarrow (H_2O)_{суюқ} + 39{,}64 \text{ кЖ}$$

Аксинча, 18 г сувни 100°С да 18 г буғга айлантириш учун 39,64 кЖ иссиқлик талаб қилинади.

Муз рангсиз кристалл модда, унинг солиштирма массаси 0,924 $г \cdot см^{-3}$, шунинг учун муз сув юзида сузиб юради. Бу ҳол табиат учун жуда катта аҳамиятга эга. Ер шарининг совуқ ва ўрта иқлимли қисмларидаги сув ҳавзаларининг фақат устки қавати музлайди ва ҳосил бўлган муз ҳавзанинг чуқур қисмларини музлашдан сақлаб туради; шунинг учун муз қавати остидаги сувда йил бўйи ҳаёт давом этади.

Сув доим буғланиб туради. Сув буғининг босими, барча суюқликлар буғ босими каби температурага боғлиқ. Температура ошган сайин сув буғининг босими ҳам ортади.

Сув берк идишда буғланганда икки қарама-қарши жараён содир бўлади; булардан бири — сув молекулаларининг сув сиртидан буғ фазага ўтиши бўлса, иккинчиси, аксинча, молекулаларнинг буғ фазадан сув фазасига ўтишидир. Сув устидаги фазо буғга тўйинганида суюқ ва буғ фаза ўзаро динамик мувозанат ҳолатида бўлади, яъни вақт бирлиги ичида сув фазадан буғ фазага ўтадиган

молекулалар сони, шунча вақт бирлиги ичида буғ фазадан сув фазага ўтадиган молекулалар сонига тенг бўлади.

Суюқлик билан мувозанат ҳолатида бўлган буғнинг ўзгармас температурадаги босими ўша суюқликнинг айни температурадаги тўйинган буғ босими деб аталади.

Суюқликнинг тўйинган буғ босимини ўлчаш учун *Торричелли найидан* фойдаланилади. Найга пипетка ёрдамида суюқликни шундай миқдорда киритиладики, суюқлик най ичида буғланиб, унинг бир қисми симоб устида ортиб қолади. Суюқлик буғланганида найдаги симобнинг сатҳи пасаяди. Симоб сатҳи пасайишининг кПа ҳисобидаги сон қиймати суюқликнинг айни температурадаги тўйинган буғ босимига тенгдир. VIII. 1-жадвалда сув буғи босимининг 0°С дан 374,15°С гача (яъни сувнинг критик температурасигача) қийматлари келтирилган.

Агар абсцисса ўқига температурани, ордината ўқига буғ босимини қўйсак, сувнинг ҳолат диаграммаси ҳосил бўлади.

Буғ босимининг диаграммасига асосланиб, суюқликнинг қайнаш температураси қуйидагича таърифланади: *суюқлик буғ босими атмосфера босимига тенг бўлган температурадагина қайнайди.*

VIII.1-жадвал

Сув буғининг турли температурадаги босими

Температура	0°	25°	50°	75°	100°	150°	200°	250°	300°	374,15°
Буғ босими кПа ҳисобида	0,61	3,17	12,33	38,54	101,33	476,02	1554,33	3974,80	8589,73	22865,30

Бу температура суюқликнинг қайнаш температураси деб аталади. Суюқликнинг қайнаш температураси билан ташқи босим орасида боғланиш бор: ташқи босим ортганда суюқликнинг қайнаш температураси ҳам ортади.

Суюқлик буғ босимининг температура билан ортиши маълум чегарага қадар, унинг критик температурасигача давом этади. Критик температурада суюқлик билан буғ орасида тафовут қолмайди. Ундан юқори температурада ҳар қанча катта босимда ҳам модда суюқликка айланмайди.

Сувнинг критик температураси 374,15°С га; сув буғининг ана шу температурадаги босими 22865,3 кПа га тенг.

Ана шу шароитда 1 моль сув буғининг ҳажми, яъни сувнинг **критик ҳажми** 55,4 $см^3$ га тенгдир.

Маълум температура ва босимда сув бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга бевосита ўтиши мумкин. Умуман, ҳар қайси модда қуйидаги уч мувозанат ҳолатда бўлади:

суюқ⇄буғ; қаттиқ жисм⇄суюқлик; қаттиқ жисм⇄буғ.

Бошқа қаттиқ жисмлар каби, муз ҳам ҳар қандай температурада ўзининг тўйинган буғ босимига эга бўлади. VIII.2-жадвалда музнинг ва ўта совиган сувнинг буғ босими қийматлари келтирилган.

VIII.2-жадвал

Температура (°С ҳисобида)	0	-2	-4	-8	-10
Ўта совитилган сувнинг буғ босими, кПа	0,613	0,533	0,460	0,396	0,284
Музнинг буғ босими, кПа	0,613	0,512	0,443	0,374	0,266

Бу жадвалдан кўрамизки, музнинг буғланиши сувнинг буғланишига қараганда анча суст бўлади, лекин 0°С даги музнинг буғ босими сувнинг буғ босимига тенг.

Муз 101,33 кПа босимда 0°С да суюқланади; сув эса шундай босимда 0°С да музлайди: босим 62314,88 кПа га етса, муз — 5°С да суюқланади, чунки сув⇄муз мувозанат системадаги музнинг ҳажми сувнинг ҳажмидан катта; шу сабабли, босимнинг ортиши Ле Шателье принципига мувофиқ, мувозанатни чапга, яъни сув ҳосил бўлиш томонга силжитади. Босим 13374,9 кПа гача ортганда музнинг суюқланиш температураси 1°С пасаяди.

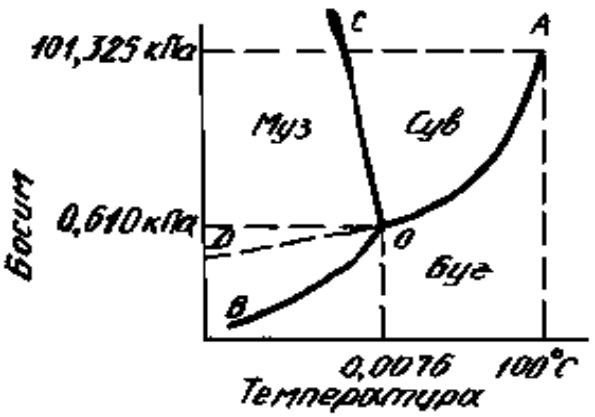
Лекин босим 202650 кПа дан ошгач, музнинг суюқланиш температураси ҳам орта боради. Масалан, 210307 кПа босимда ҳосил бўлган муз +76°С да суюқланади.

Сув, буғ ва муздан иборат мувозанат ҳолатидаги система гетероген система учун мисол бўла олади. Бу ерда сув — суюқ фазани, муз — қаттиқ фазани ва буғ — газсимон фазани ташкил этади.

Гетероген системада у ёки бу фазанинг мавжуд бўла оладиган шароитини аниқлаш учун унинг **ҳолат диаграммасини** тузиш керак.

Бундай диаграммани тузиш учун турли температурада сувнинг ва музнинг буғ босими жадвалларидан, турли босимда музнинг суюқланиш температураси ўзгаришидан фойдаланилади.

Абсцисса ўқига температура, ордината ўқига сув буғ босими қўйилиб, VIII.2-расмдаги диаграмма олинган. Бу диаграммадаги **OA** чизиғига тўғри келадиган босим ва температурада икки фаза: сув ҳамда буғ ўзаро мувозанатда туради. Бу чизиқдан юқорида ётувчи босим ва температурада сув суюқ ҳолатда бўлади. **AO** чизиғидан паст нуқталарга тўғри келадиган босим ва температурада сув буғ ҳолатидагина мавжуд бўла олади. Бундан кўринадики, босим **AO** чизиғидан пастроқ камайтирилса, ҳамма сув буғга айланиб кетади; агар босим **OA** чизиғидан баландроқ кўтарилса, буғнинг ҳаммаси сувга айланади.



VIII.2-расм. Сувнинг агрегат ҳолатлар диаграммаси.

OB чизиғи муз буғи босимининг температура ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. **OB** чизиғининг устидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температурада муз, бу чизиқ тагидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температурада эса буғ бўлади. **OB** чизиғига тўғри келадиган босим ва температурадагина муз билан буғ мувозанатда туради.

O нуқтасида **OB** чизиғи ва **OA** чизиғи бир-бири билан кесишади. Бу ерда уч фаза ўзаро мувозанатда туради.

Бу ҳолда система буғ- сув-муз биргина босимда (0,610 кПа) ва фақат битта температурада (0,0076°C) биргаликда мавжуд бўла олади. Бунда температура оширилса, муз суюқланиб кетади; температура пасайтирилганда эса сув музлаб қолади. Агар босим оширилса, буғ конденсатланади.

OC чизиғи музнинг эриш температурасининг босим ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. Бу чизиқда босим **BOA** чизиғидаги босимга қараганда ортиқ бўлгани учун, унга тўғри келадиган шароитда буғнинг бўлиши мумкин эмас. Босим ортиши билан музнинг суюқланиш температураси пасаяди. Бу Ле Шателье принципига тўғри келади, чунки сувнинг ҳажми музнинг ҳажмига қараганда кичикдир. Шунинг учун босим кўпайганда муз суюқланиши лозим. **OC** чизиғида икки фаза: сув ва муз бор.

Пунктир чизиқ билан чизилган **OД** чизиғи **OA** чизиғининг давоми бўлиб, ўта совитилган сувнинг буғ босимини кўрсатади.

OB чизиғининг пастки чегараси, назария жиҳатдан қараганда абсолют нолгача давом этиши керак; **OA** чизиғи эса 374,15°C гача давом этади. Бу температурада сув буғининг босими 22865,3 кПа га етади; **OC** чизиғининг охирги нуқтасини топиш мақсадида, Тамман ва Бриджмен томонидан олиб борилган текширишлар яна 5 хил муз борлигини кўрсатди. Улар II, III, V ва VI музлар деб белгиланди. IV музнинг борлиги исботланмаган. Бу музларнинг солиштирма массаси 1 дан ортиқ бўлади. Масалан, VI муз 2103507 кПа босимида ҳосил бўлади. Бу муз +76°C да эрийди. Биз уни иссиқ муз дейишимиз мумкин. VII муз ҳам кашф этилган; унинг 3951675 кПа босимдаги суюқланиш температураси +192°C ва солиштирма массаси 1,5 $г \cdot см^{-3}$.

VIII.5. Сувнинг кимёвий хоссалари

1. Икки ҳажм водород билан бир ҳажм кислород реакцияга киришганида жуда кўп иссиқлик чиқади; «қалдироқ газ» деб аталган бу аралашма алангасининг температураси 3000°C дан ортиб кетади; лекин бу реакция амалга оширилиши учун аралашмани 550°C гача қиздириш керак (хона температурасида бу реакция жуда суст боради; аралашманинг 15—17 фоизи фақат 54 миллиард йилдагина реакцияга киришга олади).

2. Сув молекулалари ниҳоятда кўп миқдорда иссиқлик чиқиши билан ҳосил бўлганлиги сабабли сув иссиққа жуда чидамлидир. Сув буғи 1000°C дан юқорида ниҳоятда оз даражада водород ва кислородга ажралади, буни сувнинг термик диссоциланиши деб юритилади ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - 483{,}6\ кЖ$$

Температура кўтарилганда мувозанат ўнгга силжийди. 2000°C да сувнинг термик парчаланиши 1,8 фоизга, 3092°C да 13 фоизга, 5000°C да 100 фоизга етади.

Демак, сув ниҳоятда барқарор модда. Сув атомар кислород билан бирикиб, водород пероксид ҳосил қилади:

$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2$$

Сув газ ҳолидаги фтор билан реакцияга киришганида атом ҳолидаги кислород ажралиб чиқади:

$$H_2O + F_2 \rightarrow 2HF + O$$

Сув хлор билан ҳам реакцияга киришади:

$$H_2O+Cl_2 \rightleftarrows HClO+HCl \text{ (паст температурада)}$$

Чўғ ҳолидаги кўмир орқали сув буғи ўтказилганида CO билан H_2 нинг аралашмаси ҳосил бўлади:

$$C+H_2O \rightleftarrows CO+H_2$$

Сув фақат металлмаслар билан эмас, металлар билан ҳам реакцияга кириша олади. Масалан, ишқорий (ишқорий-ер) металлар сувни уй температурасида парчалайди:

$$2Na+2H_2O \rightarrow H_2+2NaOH$$

Ишқорий металларнинг гидридлари ҳам сув билан реакцияга киришганда водород ажралиб чиқади, масалан:

$$NaH+H_2O \rightarrow NaOH+H_2$$

Магний ва рух 100°C дан юқори температурада сув билан реакцияга киришади.

Чўғланган темир фақат сув буғи билан реакцияга киришади:

$$2Fe+3H_2O \rightleftarrows 3H_2+Fe_2O_3$$

Асл металлар (олтин, платина, кумуш) ва симоб сув билан реакцияга киришмайди.

Сув фақат оддий моддалар билан эмас, металлар ва металлмасларнинг оксидлари билан ҳам реакцияга киришиб, асос ҳамда кислоталар ҳосил қилади, масалан:

$$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2;\ SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

3. Баъзи мураккаб ва оддий моддаларнинг молекулалари маълум миқдордаги сув молекулалари билан бирикиб, уларни ўз таркибида сақлаб туради. Масалан, оқ рангли сувсиз мис сульфат $CuSO_4$ сувга солинса у кўкаради, чунки бу вақтда $CuSO_4$ нинг ҳар қайси молекуласи 5 та сув молекуласи билан қўшилиб, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ таркибли бирикма (тўтиё) ҳосил қилади. Ўз таркибида ана шундай «кристаллизацион» суви бўлган моддалар кристаллгидратлар (ёки гидратлар) деб аталади.

Баъзи гидратлар ўзининг кристаллизацион сувини ҳавода йўқотади, натижада улар нурайди, яъни кристалл шаклини йўқотади; баъзи моддалар ҳаводан ўзига сувни тор-

тиб олиб аниқ таркибли гидратларга айланади; баъзи моддалар ҳаводан намни шу қадар кўп тортиб оладики, бу сув буғи конденсатланиб, шу модда билан тўйинган эритма ҳосил қилади; бу ҳодиса айни модданинг ҳавода намиқиб кетиши деб аталади. Ҳавода намиқиб кетадиган моддалар кучли гигроскопик моддалардир.

4. Жуда кўп ўз-ўзича борадиган реакцияларда сув буғи катализатор вазифасини ўтайди.

5. Сув тузлар билан реакцияга киришиб, кислота ва асос ҳосил қилади (гидролиз) (X-бобга қаранг).

6. Сув қутбли модда бўлганлиги учун кўпчилик анорганик моддаларни ўзида яхши эритади.

VIII.6.1. Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар

Икки ёки бир неча компонентдан иборат қаттиқ ёки суюқ гомоген система эритма деб аталади.

Ўз агрегат ҳолатини эритмага ўтказадиган модда эритувчи ҳисобланади. Эритма бир жинсли система бўлгани учун кўз ва микроскоп билан эритма ичидаги эритувчи ва эриган модда заррачаларини кўриб бўлмайди. Эритма таркибини ўзгартириш мумкин. Масалан, сульфат кислота ёки нитрат кислотани сув билан ҳар қандай нисбатда аралаштириш мумкин. Сульфат кислотанинг сувда эриши ҳеч қандай чегарага эга эмас. Спирт ҳам сувда шундай эрийди.

Моддалар чегарасиз эриганида эритмада эриган модданинг фоиз миқдори 0 дан 100% гача бўлади. Бундай ҳолларда эрувчи ва эритувчи орасидаги айирма йўқолади; булардан истаганимизни эритувчи деб қабул қилишимиз мумкин.

Лекин жуда кўпчилик моддалар айни температурада маълум чегарага қадар эрийди. Масалан, уй температурасида ош тузининг сувдаги эритмасида NaCl нинг миқдори ҳеч қачон 26,48% дан ортмайди.

Эритмалар таркибининг ўзгарувчанлиги уларни механик аралашмаларга яқин деб қарашга имкон беради. Лекин уларнинг бир жинслилиги ва кўп ҳолларда эрувчанликнинг маълум чегарадан ошмаслиги эритмаларни кимёвий бирикмаларга яқинлаштиради. Шундай қилиб, *эритма механик аралашма билан кимёвий бирикма орасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.*

Дисперс системаларнинг турлари

Дисперс система тури	Мисоллар	Ташқи кўриниши. Заррачаларнинг кўриниши	Чўкиш қобилияти	Фильтрда қолиш қобилияти	Ўлчами (нм ҳисобида)
1.Дағал дисперс системалар	Тупроқ билан сув аралашмаси	Лойқа заррачаларини оддий кўз билан ҳам кўриш мумкин	Осонгина чўкади. Баъзан бир неча минутда чўкади	Оддий фильтрдан (масалан, фильтр қоғоздан) ўтмайди	100 дан катта
а) суспензиялар (суюқ муҳитдаги қаттиқ модданинг майда заррачалари)					
б) эмульсиялар (суюқ муҳитда бошқа суюқликнинг майда томчилари)	Ўсимлик мойи ёки бензинни сувга солиб чайқатишдан ҳосил бўлган аралашма	Лойқа томчиларини оддий кўз билан кўриш мумкин	Худди юқоридаги каби	Худди юқоридаги каби	Худди юқоридаги каби
2. Коллоид эритмалар	Тухум оқининг сувдаги эритмаси	Тиниқ. Заррачаларини фақат ультрамикроскоп ёрдамида кўриш мумкин	Узоқ вақт давомида қийинчилик билан чўкади	Кичик тешикли ультрафильтрдан ўтмайди. Оддий фильтрдан ўтиб кетади	1—100
3.Ҳақиқий (чин) эритмалар	Қанд ёки натрий хлориднинг сувдаги эритмаси	Тиниқ. Заррачаларни ҳатто ультрамикроскоп ёрдами билан ҳам кўриб бўлмайди	Чўкмайди	Барча фильтрлардан ўтиб кетаверади	1 дан кичик

Эритмаларнинг физик хоссалари (масалан, қайнаш температуралари) эриган модда миқдори ортиши билан ўзгаради. Кўпинча эритма ҳосил бўлганида ҳажмий ва энергетик ўзгаришлар юз беради.

Кўпчилик моддалар эритмаларининг кимёвий хоссалари эритмада эрувчи модда миқдори ортиши билан кам ўзгаради. Эритмалар жонли ва жонсиз табиатда, фан ва техникада катта роль ўйнайди. Ҳайвон ва ўсимлик организмидаги физиологик жараёнлар, табиатда чўкинди жинсларнинг ҳосил бўлиши, кўпчилик саноат жараёнлари (масалан, ишқорларнинг олинищи) асосан эритмаларда содир бўлади.

VIII. 6.2. Эритмалар концентрацияси

Эритманинг ёки эритувчининг маълум масса миқдорида ёки маълум ҳажмида эриган модда миқдори эритма концентрацияси деб аталади.

Эритма концентрациясини бир неча усулда ифодалаш мумкин.

1. *Эриган модда массасини эритманинг умумий массасига нисбати эриган модданинг массаси улушини ташкил этади:*

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m(x) + m(\text{эритув})}; \qquad \text{(VIII.2)}$$

(бу ерда: m(x) — эриган модда массаси). Бу қиймат нисбий катталик ўлчамсиз бўлади. Бу қийматни 100 га кўпайтирилса, масса улушининг фоизларда ҳисобланган қиймати олинади. Шу билан бирга эриган модда миқдори эритманинг умумий миқдорига нисбатан фоиз ҳисобида ҳам ифодаланади. Бунинг учун 100 г эритма таркибидаги эриган модда миқдори ҳисобланади:

$$C\% = \frac{a \cdot 100\%}{a + в} \qquad \text{(VIII.3)}$$

бу ерда: $C\%$ — эритманинг масса фоизи, a — эриган модда массаси, $в$ — эритувчи массаси (концентрациянинг ω дан $C\%$ ифодаларга ўтиш учун ω ни 100% га кўпайтирилиши етарлидир).

Эритма концентрациясини *моль-фоизларда* ҳам ифодалаш мумкин, бунинг учун 100 моль эритмада эрувчи модданинг моль сонлари ҳисобланади:

$$\%C_{\text{м}} = \frac{n_1}{n_2 + n_1} \cdot 100\% \qquad \text{(VIII.4)}$$

бу ерда, $C_м$ — эритма *моль-фойизи*, n_2 — эриган модда моль сони:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} \qquad \text{(VIII.5)}$$

(бу ерда: g_2 — эриган модда массаси, M_2 — унинг молекуляр массаси), n_1 — эритувчининг моль сони, $n_1 = \frac{g_1}{M_2}$ (бу ерда g_1 — эритувчи массаси, M_1 — эритувчининг нисбий молекуляр массаси).

Моль-фоизлар билан бир қаторда моль қисмлар (ёки улушлар) ҳам ишлатилади: $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — эриган модда моль қисми, $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ эритувчининг моль қисмидир. Уларнинг йиғиндиси доимо 1 га тенг: $N_1 + N_2 = 1$.

2. Эритма концентрацияси эриган модданинг 1 литр эритмадаги моллар сони билан ифодаланади.

Агар 1 л эритмада 1 моль эриган модда бўлса, бундай эритма концентрацияси 1 моляр бўлади ва М билан белгиланади. Агар 1 л эритмада 0,1 моль эрувчи модда бўлса, унинг концентрацияси децимоляр эритма дейилади (0,1 М). Юқоридаги таърифга биноан

$$C_м = \frac{n_{(x)}}{v}\left(\frac{\text{(моль)}}{\text{л}}\right);$$

3. *Эритма концентрацияси эриган модданинг 1 литр эритмадаги эквивалентлари сони билан ҳам ифодаланади.* Бундай эритмалар нормал концентрацияли эритмалар деб аталади.

Нормал концентрацияни ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади.

$$C_н = \frac{a \cdot 1000}{Э \cdot V} \qquad \text{(VIII.6)}$$

бу ерда: $C_н$ — эритманинг нормал концентрацияси, a — эриган модда массаси, $Э$ — эриган модданинг эквивалент массаси ($г \cdot моль^{-1}$), V — эритманинг умумий ҳажми (мл ҳисобида).

Кўпинча $C_н$ ўринда H (ёки N) ҳарфлари ҳам ишлатилади. Эритма нормал концентрацияси моль·л$^{-1}$ билан ифодаланади:

$$C_н = \frac{n_э}{V} \qquad \text{(VIII.7)}$$

Мисол. Эритманинг 1 литрида эриган фосфат кислота H_3PO_4 нинг массаси 65,34 г га тенг. Эритманинг нормал концентрациясини топинг.

Ечиш: Биламизки H_3PO_4 нинг эквивалент массаси 98:3=32,67 г·моль$^{-1}$. Бу қийматдан фойдаланиб $C_н$ ни ҳисоблаймиз:

$$C_н = \frac{a \cdot 1000}{Э \cdot V} = \frac{65{,}34\ г \cdot 1000\ мл}{32{,}67\ г \cdot экв \cdot 1000\ мл} = 2\ н$$

5. Эритмаларнинг физик хоссаларини тавсифлашда кўпинча м о л я л ь концентрациядан фойдаланилади. *Эритувчининг 1 кг массасида 1 моль бирор модда эритиб ҳосил қилинган эритма концентрацияси 1 моляль эритма деб аталади.*

$$C_{моляль} = \frac{a \cdot 1000}{в \cdot M} \qquad \text{(VIII.8)}$$

Бунда: a — эриган модда массаси (граммлар ҳисобида), $в$ — эритувчи массаси (граммлар ҳисобида); M — эрувчи модданинг молекуляр массаси.

Ўзаро реакцияга киришадиган моддалар эритмаларида уларнинг нормаль концентрацияси ўзаро тенг бўлса, бу эритмаларнинг тенг ҳажмларида моддалар қолдиқсиз реакцияга киришади. Нормал концентрацияси бир-бирига тенг бўлмаган эритмаларнинг қолдиқсиз реакцияга киришадиган ҳажми уларнинг нормаллигига тескари пропорционал бўлади:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \qquad \text{(VIII.9)}$$

бу ерда: N_1, N_2 — ўзаро реакцияга киришаётган эритмаларнинг нормал концентрациялари, V_1 — биринчи эритманинг ҳажми, V_2 — иккинчи эритманинг ҳажми.

Юқорида келтирилган тенглама *титрлаш тенгламаси* номи билан аналитик кимёда кенг қўлланилади.

Эритманинг 1 миллилитридаги эриган модданинг масса миқдори **титр** деб аталади. Титр билан нормал концентрация орасида қуйидаги тенглик мавжуд:

$$\text{титр} = \frac{Э \cdot N}{1000} \qquad \text{(VIII.10)}$$

Бу ерда: Э — эриган модданинг эквивалент массаси, N — эритманинг нормал концентрацияси.

Мисол. Солиштирма массаси 1,19 г·см$^{-3}$ бўлган 38% ли HCl эритмасининг титрини топинг.

Ечиш. Бунинг учун қуйидагича ҳисоблаш ўтказамиз: аввал эритманинг нормал концентрацияси топилади, бунинг учун 1 л эритманинг массаси 1190 г эканлигидан фойдаланиб, ундаги HCl массасини топамиз:

$$1190 \text{ — } 100\%$$
$$m(\text{HCl}) \text{—} 38\%$$

нисбатдан $m(\text{HCl}) = \frac{38 \cdot 1190}{100} = 452{,}2$ г HCl.

Сўнгра титрни ҳисоблаймиз: $титр = \frac{m(\text{HCl})}{1000} = \frac{452{,}2 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} =$

$= 0{,}45$ г·мл$^{-1}$.

VIII. 6.3. Тўйинган эритма

Қаттиқ модда эритувчига туширилганда унинг ионлари ёки молекулалари қутбли эритувчи молекулалари билан таъсирлашиши натижасида эриш жараёни бошланади. Эриш вақтида эриш жараёнига тескари бўлган кристалланиш жараёни ҳам намоён бўла бошлайди. Эритмага ўтган заррачалар қаттиқ жисм сирти билан учрашганда унга тортилиб, қайтадан кристалланади. Демак, бу ерда икки қарама-қарши жараён содир бўлади. Дастлаб эриш жараёни тез боради, лекин эритмада заррачаларнинг сони кўпайгани сари, кристалланиш жараёни тезлашади. Маълум вақт ўтгандан кейин иккала жараён тезлиги тенглашади, яъни бир секундда неча молекула эритмага ўтса, шунча молекула қайтадан кристалланади. У вақтда эриган модда билан эримай қолган модда орасида динамик мувозанат қарор топади, эритма тўйинади. Шундай қилиб, эримай қолган

модда билан чексиз узоқ вақт бирга мавжуд бўла оладиган, яъни мувозанатда турадиган эритма тўйинган эритма деб аталади.

VIII.6.4. Эрувчанлик

Модданинг бирор эритувчида эрий олиш хусусияти шу модданинг эрувчанлиги деб аталади. Моддаларнинг эрувчанлиги (яъни тўйинган эритмасининг концентрацияси) эриган модданинг ва эритувчининг табиатига, шунингдек, температура билан босимга боғлиқ.

Айни модданинг маълум температурада 100 г эритувчида эриб тўйинган эритма ҳосил қиладиган массаси унинг эрувчанлик коэффициенти (ёки эрувчанлиги) деб аталади.

Қуйида баъзи моддаларнинг 100 г сувда 20°С даги эрувчанлиги келтирилган:

Модда	Эрувчанлик, г
$C_6H_{12}O_6$	200
NaCl	35
H_3BO_3	5
$CaCO_3$	0,0013
AgI	0,00000013

Назарий жиҳатдан олганда мутлақо эримайдиган модда бўлмайди. Ҳатто олтин ва кумуш ҳам жуда оз даражада бўлса ҳам сувда эрийди.

Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги У. Генри қонуни билан ифодаланади. Бу қонунга мувофиқ *ўзгармас температурада маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг массаси шу газнинг босимига тўғри пропорционал бўлади:*

$$m=k \cdot P \qquad \text{(VIII.11)}$$

бу ерда: m — маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг массаси, P — газ босими, k — пропорционаллик коэффициенти. Масалан, 101,325 кПа босимда, 0°С температурада, 1 л сувда 0,0654 г кислород эриса, ўша температурада 202, 650 кПа босимда 0,1308 г кислород эрийди. Босим ортган сари газ зичлиги ҳам ортиши сабабли 0,1308 г кислороднинг 202,650 кПа босимдаги ҳажми 0,0654 г кислороднинг 101,325 кПа босимдаги ҳажмига тенг бўлади. Демак, Генри қонунига мувофиқ, *маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг ҳажми унинг парциал босимига боғлиқ эмас.*

Газлар аралашмаси эритилганда ҳар қайси газ мустақил равишда эрийди, яъни *бир газнинг эришига аралашмадаги бошқа газлар ҳеч қандай халал бермайди, эриган газнинг миқдори унинг парциал босимигагина пропорционал бўлади (Генри-Дальтон қонуни).* Генри ва Генри-Дальтон қонунларига суюқлик билан кимёвий реакцияга киришмайдиган газларгина (паст босимда) бўйсунади.

1 л эритувчида t° температурада ва Р босимда эрийдиган газ ҳажми *газнинг эрувчанлик коэффициенти* дейилади. 0°С да 1 л сувда 0,048 л кислород эрийди. Босим 4 марта кўтарилганда ҳам 1 л сувда шунча кислород эриверади, лекин бу ҳажмдаги газнинг массаси бошланғич босимдагига қараганда 4 марта ортиқ бўлади.

Температура кўтарилиши билан газнинг суюқликдаги эрувчанлиги камая боради, чунки газнинг суюқликда эриши кўпинча иссиқлик чиқиши билан содир бўлади.

Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги граммлар билан эмас, балки миллилитрлар билан ифодаланади. Масалан, 20°С да 100 мл сувда 87,8 мл CO_2, 3,1 мл кислород эрийди.

Суюқликларнинг суюқликларда эриши уч ҳил бўлиши мумкин:

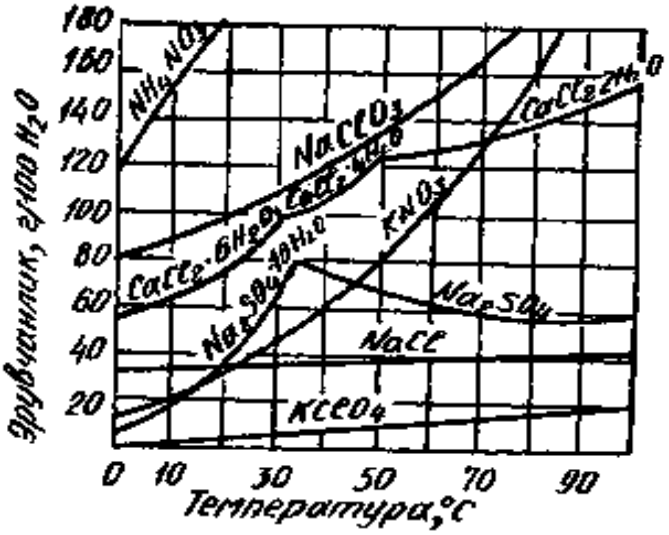
1) суюқликлар ўзаро исталган нисбатда аралашади (масалан, сув билан спирт);

2) суюқликлар ўзаро маълум чегарадагина аралашади (масалан, сув билан фенол);

3) суюқликлар ўзаро аралашмайди (масалан, сув билан симоб).

Суюқликнинг суюқликда эриши температура ортиши билан ортади, лекин босим ўзгарганда кам ўзгаради. Эриш ниҳоятда катта (101325 кПа чамасида) босим қўлланган-дагина кўпая бошлайди.

Қаттиқ жисмнинг суюқликда эрувчанлиги ўзгармас босимда температура ортиши билан ортади. Лекин қаттиқ модда эриганида иссиқлик ажралса, бу модданинг эрувчанлиги температура ортиши билан камаяди. VIII.3-расмда баъзи тузларнинг эрувчанлик диаграммаси келтирилган: абсцисса ўқига температура, ордината ўқига 100 г сувда эриган модда миқдори қўйилган. Диаграмма чизиғида ётувчи ҳар қайси нуқта тўйинган эритма концентрациясини, чизиқ тепасидаги соҳа ўта тўйинган эритмаларни, чизиқ тагидаги соҳа тўйинмаган эритмаларни кўрсатади. Тўйинган эритма эҳтиётлик билан совутилган-



VIII.3-расм. Турли моддалар эрувчанлигининг температурага боғлиқлиги.

да ўта тўйинган эритма ҳосил бўлиши мумкин, лекин ўта тўйинган эритма барқарор система эмас. Агар ўта тўйинган эритмага эрувчи модданинг кичкина кристалидан солинса ёки эритма чайқатилса, система тўйинган эритмага айланиб кетиб, эриган модданинг ортиқча миқдори эритмадан ажралиб чиқади.

Баъзи ҳолларда эрувчанлик диаграммасида чизиқнинг синишини кузатамиз. Масалан, натрий сульфат тузининг эрувчанлик диаграммаси чизиғи 32,38°С да синади. Бу температурада қуйидаги мувозанат қарор топади;

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$$

Агар эритмани 32,38°С дан паст температурада буғлантирсак, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ таркибли кристаллгидрит ҳосил бўлади; лекин 32,38°С дан юқори температурада буғлантирсак, Na_2SO_4 кристалларига эга бўламиз (VIII.3-расмдан кўринг).

Шундай қилиб, эрувчанлик диаграммасини ўрганиш орқали эритмада бораётган кимёвий жараёнлар ҳақида тўғри хулоса чиқариш мумкин.

Қаттиқ жисмнинг суюқликда эрувчанлигига босим ниҳоятда кам таъсир кўрсатади. Лекин ниҳоятда катта босим эрувчанликни ўзгартириб юборади.

VIII. 6.5. Моддаларнинг эриш иссиқлиги

Моддалар эриганда иссиқлик ютилади ёки ажралиб чиқади. Модда эриш вақтида қаттиқ модданинг кристалл панжараси бузилиб, модда заррачалари эритмада текис тарқалиб иссиқлик ютилади. Модда эриган вақтда унинг заррачалари эритмада сольватланади, яъни эритувчи молекулалари билан қўшилиб, иссиқлик ажралади. Демак, эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, булардан бири сольватланиш иссиқлиги, иккинчиси эса модданинг

қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир.

Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчи миқдорига ҳам боғлиқ. Агар эритувчидан кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги ўзгармас қийматга эга бўлади.

Бир моль модда эриганда ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори шу модданинг эриш иссиқлиги деб аталади.

VIII.4-жадвал

Модда формуласи	Эриш иссиқлиги, кЖ·моль$^{-1}$
KNO_3	—35,65
$NaNO_3$	—26,44
H_2SO_4	74,67
KOH	55,61
Na_2CO_3	25,10
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—66,94

Агар модда сольватланмаса, унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади. Агар сольватланиш кучли бўлса, иссиқлик чиқади. VIII.4-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш иссиқликлари келтирилган.

Бу жадвалдан KOH, Na_2CO_3 каби кучли сольватланувчи моддаларнинг эриш иссиқлиги катта эканлигини кўриш мумкин. Na_2CO_3 ва $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш иссиқликларини солиштириб кўриб Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги $25{,}10-(-66{,}94)=92{,}04$ кЖ·моль$^{-1}$ эканлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Мисол. Сувсиз натрий карбонат Na_2CO_3 нинг сувда эриш иссиқлиги 25,10 кЖ·моль$^{-1}$, унинг кристаллгидрати $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш иссиқлиги —66,94 кЖ·моль$^{-1}$. Шу қийматлардан фойдаланиб, Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлигини топинг.

Ечиш. Na_2CO_3 нинг сувда эриш жараёни икки босқичдан иборат деб қараш мумкин. Уларнинг бири Na_2CO_3 нинг ўзига 10 молекула сув бириктириб олиши бўлса, иккинчиси ҳосил бўлган $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг сувда эришидир. Биринчи жараён иссиқликнинг чиқиши, иккинчиси эса иссиқлик ютилиши билан боради:

$$Na_2CO_3 + 10H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + Q$$

И. Гесс қонунига биноан, сувсиз Na_2CO_3 нинг эриш иссиқлиги $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш иссиқлиги билан Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги йиғиндисига тенг:

$$Q=Q_1+Q_{гид} \qquad (VIII.12)$$

Бу тенгламадан $Q_{гид}$ ни топсак:

$$Q_{гид}=Q-Q_1$$

келиб чиқади:

$$Q=25{,}10 \text{ кЖ·моль}^{-1};\quad Q_1=-66{,}94 \text{ кЖ·моль}^{-1}$$

шунга кўра, $Q_{гид}=25{,}10-(-66{,}94)=92{,}04$ кЖ·моль$^{-1}$ ёки $\Delta H_{гид}=-92{,}04$ кЖ·моль$^{-1}$.

VIII.7. Эритмаларнинг хоссалари

Эритмадаги диффузия, осмос ҳодисаси, эритмаларнинг буғ босими, музлаш ва қайнаш температуралари ва ҳоказолар эритманинг хоссалари ҳисобланади.

а) бир модда заррачаларининг иккинчи модда ичида тақсимланишини таъминловчи жараённи д и ф ф у з и я дейилади. Агар юқори концентрацияли эритма олиб, унинг устига оҳиста сув қуйсак, эриган модда заррачалари сувга ўта бошлайди ва эритма бир хил концентрацияли бўлишга интилади. Эритмаларда диффузия ҳодисасини пухта ўрганиш натижасида қуйидаги қонуниятлар чиқарилган:

1) эритмаларда диффузия жараёни жуда суст боради; 2) диффузия туфайли заррачалар концентрация юқори бўлган жойдан концентрация кам бўлган жойга ўтади ва, ниҳоят, система бир хил концентрацияга эришади; 3) эритмаларда диффузия туфайли оғирлик кучи ҳам енгилади; ҳар қандай оғир туз эритмаси устига сув солсак, оғир заррачалар юқорига кўтарила олади; 4) диффузия туфайли иккала модда заррачалари бир-бирининг орасига киради.

б) агар эритувчи билан эритма ўртасига ярим ўтказгич парда қўйсак, бу парда орқали эритувчи заррачалари эритмага ўтиб, уни суюлтира бошлайди. *Эритувчи заррачаларининг ярим ўтказгич парда орқали ўтиш жараёни осмос дейилади.*

Осмос ҳодисаси натижасида осмотик босим келиб чиқади. Бу босим осмос ҳодисасини тўхтатиш учун, яъни

эритувчи молекулаларини пардадан ўтказмаслик учун эритмага бериш керак бўлган ташқи босимга тенгдир.

1877 йилда П. Пфейффер осмотик босимни ўлчашга имкон берадиган ярим ўтказгич пардалар тайёрлади. Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол) цилиндрни $CuSO_4$ эритмаси билан тўлдирди ва цилиндрни сариқ кон тузи эритмаси солинган идишга туширди. Цилиндр деворларидаги майда-майда тешикларда $Cu_2[Fe(CN)_6]$ тузи чўкиб, натижада жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлди (бу VIII.4-расмда *R* билан кўрсатилган). Бу цилиндр М манометрга расмда кўрсатилгандек қилиб бирлаштирилди ва ҳосил бўлган асбоб **осмометр** деб аталди.

VIII.4-расм. Осмометр схемаси.

Агар А цилиндрга қаднинг қуюқ эритмасини, Б стаканга тоза сув солсак қанд заррачалари ярим ўтказгич пардадан ўта олмайди, сув заррачалари эса А цилиндрга кириб, эритмани суюлтиради. Цилиндрда суюқлик ҳажми ортиб кетиб манометрнинг бир қисмидаги симобни босади, манометрнинг иккинчи қисмидаги симоб кўтарила бошлайди. Бир оздан кейин симоб кўтарилишдан тўхтайди, чунки цилиндрга сув кирган сари най ичидаги гидростатик босим ортиб бориб, ниҳоят осмотик босимга тенглашиб қолади. Шундай қилиб манометр ичидаги суюқлик баландликларини ўлчаб, эритманинг осмотик босимини аниқлаш мумкин.

Эритмаларнинг осмотик босими жуда катта қийматга эга бўлади.

Масалан, денгиз сувининг осмотик босими 2837 кПа га яқиндир. П. Пфейффер осмотик босим концентрация ва температурага боғлиқ эканлигини қанд эритмаларининг осмотик босимларини ўлчаш орқали топди.

Де-Фриз ўсимликларни тузнинг қуюқ эритмасига туширди. Бу вақтда сувнинг ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли, ҳужайра қисқариб ўсимлик пардаси буришиб қолди. Ўсимлик ҳужайраси тоза сувга туширилганда, ҳужайра шишиб, ўз ҳажмини катталаштирди. Ўсимлик пардасининг буришиб қолишини плазмолиз деб атади. Эритма концентрацияси секин аста камайтирилиб, плазмолиз

ҳодисаси кузатилмайдиган эритма олиш мумкин бўлди. Бундай эритманинг осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимига тенг бўлади. Демак, икки эритма ўзаро изотоник бўлади. Де-Фриз ана шундай изотоник эритмаларни тайёрлаш натижасида қуйидаги қонунни топди: *бир хил температурадаги турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари бир хил осмотик босимга эга бўлади.* Бошқача айтганда эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

1886 йилда Вант-Гофф ва Пфейффер аниқлаган натижалари Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларига ўхшашлигини кўрсатди. Ана шу ўхшашликка асосланган ҳолда эритмаларнинг осмотик назариясини яратди. Бу назарияга мувофиқ, эриган моддалар эритмада худди газ ҳолатига ўхшаган ҳолатда бўлади. Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик босими учун Клапейрон-Менделеев тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$PV=nRT \qquad \text{(VIII.13)}$$

бу ерда: P — эритма осмотик босими, V — эритма ҳажми, n — эриган модданинг моль сони, R — универсал газ константаси, T — эритманинг абсолют шкаладаги температураси. Бу билан у, Авогадро қонуни ҳам эритмаларга татбиқ этилиши мумкинлигини кўрсатди. Масалан, 1 л эритмада 1 моль эриган модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 2269,72 кПа га тенг бўлиши керак, чунки $P=\frac{n}{V}\cdot RT=$ 8,314·273=2269,72 кПа; (VIII.13)— тенгламада $\frac{n}{V}=C$ моляр концентрация эканлигини эътиборга олсак,

$$P=CRT \qquad \text{(VIII.14)}$$

формула келиб чиқади.

Вант-Гофф ўз назариясини қонун тарзида таърифлади: *агар эриган модда эритма температурасида газ ҳолатида бўлиб, эритма ҳажмига баравар ҳажмни эгалласа, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига тенг бўлади.*

Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими, концентрация ва абсолют температурагагина боғлиқ бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

VIII.7.1. Эритманинг буғ босими

Ҳар бир суюқ ва қаттиқ жисм бирор температурада маълум буғ босимига эга бўлади. Бу босимни қаттиқ ва суюқ модда сиртидан буғланаётган заррачалар ҳосил қилади.

Буғ босими барометрик най ёки манометр ёрдамида ўлчанади.

Эритмалар буғи босимини кўриб чиқишда, аввал, учувчан бўлмаган, яъни одатдаги температурада буғ ҳосил қилмайдиган модда (масалан, қанд, глюкоза) ларнинг эритмалари билан танишиб чиқамиз. Бундай эритмаларнинг тўйинган буғ босими ҳамма вақт тоза эритувчининг тўйинган буғ босимидан кам бўлади. Бунинг сабаби шундаки, суюқликда бирор модда эритилса, эриган модда ва эритувчи молекулалари эритманинг сирт юзасини маълум тартибда эгаллайди ва сатҳдан фақат буғланувчи суюқлик молекулаларигина буғ ҳолга ўтади. Эриган модда миқдори қанча кўпайса эритувчининг буғ босими шунча кўп камаяди, суюқликнинг буғланиши қийинлашади. Шунинг учун эритма сиртидан вақт бирлиги ичида ажралиб чиқадиган сув молекулаларининг сони, тоза сув сиртидан чиқадиган молекулалар сонига қараганда оз бўлади. Шунинг учун:

$$P_1 > P_1^0$$

бу ерда: P_1 — эритма устидаги буғ босими; P_1^0 — тоза эритувчининг буғ босими.

VIII.7.2. Ф. Раулнинг биринчи (тонометрик) қонуни

Эритма буғ босимининг тоза эритувчи буғ босимига қараганда паст бўлишидан фойдаланиб, бир неча муҳим қонуниятлар аниқланди. Эритма буғ босимининг пасайиши сабабли, эритманинг музлаш температураси соф эритувчининг музлаш температурасидан паст бўлади, унинг қайнаш температураси эса соф эритувчиникидан юқори бўлади. Эритмаларда бўладиган осмос ҳодисаси ҳам буғ босимининг пасайишига боғлиқ. Бу тўрт хусусият эритмаларнинг *коллигатив хусусияти* деб аталади. Бу хусусиятларни ўрганиш жуда катта аҳамиятга эга, чунки уларни аниқлаш йўли билан эриган моддаларнинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Ф. Рауль 1887 йилда жуда кўп тажрибалар ўтказиб, қуйидаги қонунни таърифлади: *электролитмас моддаларнинг*

суюлтирилган эритмаларида ўзгармас температурада буғ босимининг пасайиши маълум миқдордаги эритувчида эриган модданинг массасига тўғри пропорционал бўлиб, модда табиатига боғлиқ эмас. Бу қонун қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad \text{(VIII.15)}$$

бу ерда: P_0 — тоза эритувчи буғнинг босими; P — эритма буғининг босими; $P_0 - P$ эритмада эритувчи буғи босимининг пасайиши; $\frac{P_0 - P}{P_0}$ — эритмада эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши, n_2 — эриган модданинг моль сони; n_1 — эритувчининг моль сони; $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2$ — эриган модданинг моль қисми.

Бу ифодалардан фойдаланиб, Рауль қонунига қуйидагича қисқа таъриф бериш мумкин: *эритувчи буғи босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг,* яъни

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \qquad \text{(VIII.16)}$$

Рауль эритмалар буғининг босимини ўлчаш учун Торичелли найларидан фойдаланди. Аввал Торичелли найига тоза эритувчи солиб, унинг буғ босими (P_0) ни, сўнгра маълум концентрациядаги эритмани солиб, унинг ҳам буғ босими (P) ўлчади.

VIII.5-жадвал

Скипидарнинг эфирдаги эритмасида буғ босимининг пасайиши

Скипидарнинг % билан ифодаланган миқдори	$\frac{P_0 - P}{P_0}$	$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$
10,0	0,059	0,060
20,2	0,121	0,119
35,9	0,234	0,219
76,8	0,645	0,579

Рауль қонунини юқоридаги ёзилган шаклда фақат учувчан бўлмаган моддаларнинг эритмалари учун татбиқ этили-

ши мумкин. VIII.5-жадвалда скипидарнинг эфирдаги эритмаси учун баъзи хусусиятлар келтирилган. Бу мисолда скипидар эфирга нисбатан учувчан модда эмас деб қаралади.

Эритма концентрацияси паст бўлганда Рауль қонунининг хулосалари тажрибага мос келиши жадвалдан кўриниб турибди. Эритма концентрацияси юқори бўлганда тажриба билан назария бири-бирига тўғри келмай қолади.

Рауль қонунига фақат идеал эритмалар бўйсунади. Реал эритмалар жуда кичик концентрациялардагина бу қонунга мос келадиган натижа беради.

Суюлтирилган эритмаларда эриган модданинг моль сони n_2 эритувчининг моль сонига нисбатан кичик бўлгани сабабли, Раульнинг 1 қонуни суюлтирилган эритмалар учун қуйидагича ёзилади:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(VIII.17)}$$

VIII.7.3. Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари. Раулнинг иккинчи (эбулиоскопик ва криоскопик) қонуни

Эритманинг қайнаш температураси билан тоза эритувчининг қайнаш температураси орасидаги фарқ *эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши деб аталади.*

Эритма концентрацияси қанча катта бўлса, у шунча юқори температурада қайнайди. Бу ҳодисани тушуниш учун VIII.5-расмда кўрсатилган диаграммадан фойдаланамиз. Бу диаграмма **АО** чизиғи тоза эритувчи буғ босимининг O_1A_1 чизиғи эритма буғ босимининг **ОВ** чизиғи эса қаттиқ ҳолатдаги тоза эритувчи буғ босимининг температурага караб ўзгаришини акс эттиради (**ОВ** чизиғи **ОА** чизиғига қараганда тикроқ бўлади, чунки буғ тўғридан-тўғри қаттиқ холатга ўтганда кўп иссиқлик чиқади). Тоза эритувчининг тўйинган буғ босими t_1^0 да 101,325 кПа га етади. Шунинг учун тоза эритувчи t_1^0 да қайнайди. Эритманинг тўйинган буғ босими ҳамма вақт тоза эритувчиникидан паст бўлганлиги сабабли, унинг буғи босимини 101,325 кПа га етказиш учун уни t_2^0 гача қиздириш керак. Демак, эритма t_2^0 да қайнайди.

Эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши $\Delta t = t_2^0 - t_1^0$ ни аниқлаш ҳақида олиб борилган тадқиқотлар Раулнинг иккинчи қонуни шаклида якунланади.

Раулнинг иккинчи қонунига мувофиқ Δt нинг қиймати эриган модданинг моляль концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$\Delta t = E \cdot C_м \qquad \text{(VIII.18)}$$

Бу ерда: $C_м$ — моляль концентрация, E — эритувчининг эбулиоскопик константаси.

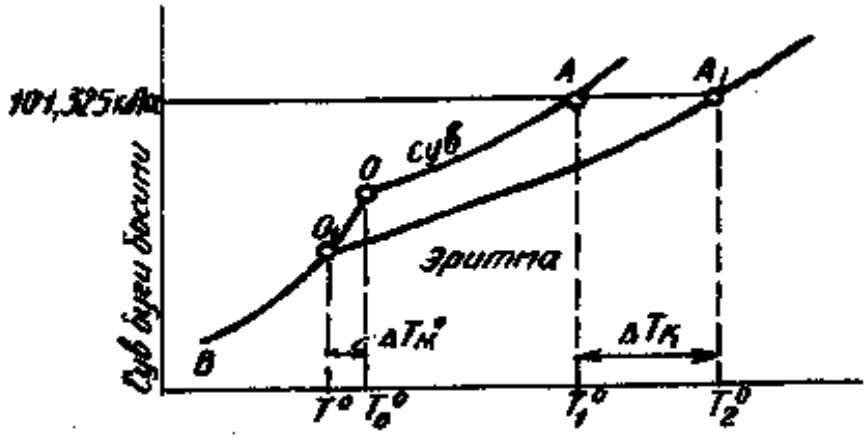
Агар $в$ грамм эритувчида $а$ грамм модда эриган бўлса, қайнаш температурасининг кўтарилишини топиш учун қуйидаги пропорцияни ёзиш мумкин: модданинг моляль концентрацияси $\frac{M}{1000}$ бўлганида, қайнаш температурасининг кўтарилиши Е бўлса, концентрация $\frac{а}{в}$ бўлганда қайнаш температурасининг кўтарилиши Δt бўлади:

$$\Delta t = \frac{E \cdot а \cdot 1000}{в \cdot M} \qquad \text{(VIII.19)}$$

бу ерда, M — эриган модданинг молекуляр массаси. E нинг физик маъноси шундан иборатки, у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган 1 моляль эритманинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасига нисбатан неча градус ортишини кўрсатади. Унинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчи ўзига хос эбулиоскопик константага эга. Масалан, сув учун E=0,516°С га тенг, бензол учун E=2,57°С, этил эфир учун E=2,12°С ва ҳоказо. Суюқликнинг музлаш температурасида унинг тўйинган буғ босими муз буғи босимига тенг бўлади. Сув 0°С да музлайди, чунки, 0°С да сувнинг тўйинган буғ босими 34,5 кПа босимига тенг бўлгани ҳолда музнинг тўйинган буғ босими ҳам шундай катталикка эга. VIII.5-расмдаги диаграммада **АО** чизиғи билан **ОВ** чизиғи **О** нуқтасида учрашгани учун тоза эритувчи t_0^0 да музлайди. Лекин эритма буғининг босим чизиғи (O_1A_1) муз буғининг босим чизиғи (**ОВ**) билан O_1 нуқтада учрашади. Шунинг учун эритма t^0 да музлайди. Демак, эритманинг музлаш температураси тоза эритувчиникига нисбатан пастроқ бўлади. $t^0 - t_0^0 = \Delta t^0$ *эритма музлаш температурасининг пасайиши деб аталади.*

Раулнинг иккинчи қонуни *криоскопик қонун* номи билан аталади ва қуйидаги формула билан ифодаланади,

$$\Delta t_0^0 = K \cdot C_м$$



VIII.5-расм. Эритма буғ босимининг температурага боғлиқлиги.

ёки

$$\Delta t_0^0 = \frac{K \cdot 1000 \cdot a}{в \cdot M} \qquad \text{(VIII.20)}$$

бу ерда: K — эритувчининг криоскопик константаси ёки музлаш температурасининг молекуляр пасайиши деб аталади, чунки у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган моляль эритма музлаш температурасининг пасайишини кўрсатади. Бу ҳолда ҳам музлаш температурасининг молекуляр пасайиши маълум бир эритувчи учун ўзгармас қиймат бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмас.

Сувнинг криоскопик константаси: K=1,86°С га тенг. Бензол учун K=5,14°С га, хлороформ учун K=4,90°С га, этил эфир учун K=1,67°С га тенг.

Раулнинг иккинчи қонуни формуласидан фойдаланиб, эриган модданинг молекуляр массаси топилади. Бунинг учун эритма музлаш температурасининг пасайиши ёки қайнаш температурасининг кўтарилиши тажрибада аниқланади. Бу усулларнинг биринчиси — криоскопик усул иккинчиси — эбулиоскопик усул деб юритилади. Музлаш ва қайнаш температурасини аниқ ўлчаш учун Э. Бекман кашф этган махсус аниқлиги катта бўлган термометрдан фойдаланилади.

VIII.7.4. Эритмалар табиати ҳақидаги назариялар

XIX асрнинг охирларига келиб эритмаларнинг табиати ҳақида физик ва кимёвий назариялар таърифланди.

Физик назарияга мувофиқ, эриш модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари билан аралашишидан иборат соф физик жараёндир; эритманинг хоссалари айни

ҳажмдаги эритма заррачалари сонигагина боғлиқ; эритма — эриган модда ва эритувчидан иборат бир жинсли аралашма, холос. Эритмалар ҳақидаги физик назария XIX асрнинг охирларида анча ривожланди. Вант-Гофф ва Рауль қонунлари физик назариянинг исботи бўлди. Лекин, бу қонунларга электролит бўлмаган моддаларнинг идеал эритмаларигина тўла бўйсуниши аниқланди.

Эритмалар табиати ҳақидаги кимёвий назарияга мувофиқ, эриш ҳодисасини эриган модда билан эритувчи орасида содир бўладиган кимёвий жараён деб қараш лозим. К. Бертолле, Д. И. Менделеев, Н. С. Курнаков ва бошқалар кимёвий назариянинг асосчилари ҳисобланади.

Д. И. Менделеевнинг фикрича эритмада эриган модда билан эритувчидан ташқари, улар орасидаги кимёвий ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар, яъни сольват ва гидратлар ҳам мавжуддир. Сольват деб, органик табиатли эритувчи ва эриган модда орасидаги ўзаро кимёвий таъсир натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларга айтилади. Гидрат — эриган модда билан эритувчи сифатида қўлланилган сув ўртасида ҳосил бўлган бирикмадир.

Эритмаларнинг табиати ҳақида кимёвий назариялар яратишда олимлар физик ва кимёвий назарияларнинг ютуқларидан фойдаланиб, бу назарияларни бир-бири билан синтез қилиш зарур эканлигини кўрсатмоқдалар. Ҳали шу вақтга қадар эритмалар табиати ҳақида ягона назария яратилгани йўқ.

Хулосалар

1. Эритмалар — дисперс системаларнинг хусусий кўриниши бўлиб, икки ёки бир неча моддадан иборат бир жинсли системалардир.

2. Эриш жараёни кўпинча иссиқлик чиқариш ёки ютиш билан содир бўлади. Фақат идеаль эритмалар ҳосил бўлишида бу каби ўзгаришлар кузатилмайди.

3. Эритувчи танлашда унинг қуйидаги хоссаларини эътиборга олиш керак:

а) эритувчи суюқ ҳолатда бўладиган температуралар интервали;

б) эритувчи сифатидаги суюқликнинг диэлектрик константаси;

в) эритувчининг электрон-донорлик ва электрон-акцепторлик хоссалари;

г) эритувчининг протолитик реакцияларга киришиш қобилияти (унинг кислота ва асос ҳолатларга ўтишга мойиллиги);

д) эритувчи молекуласининг автодиссоциланиш қобилияти (сув ва аммиакнинг автодиссоциланиши) қуйидагича содир бўлади:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH;\ 2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

е) эришнинг физик кимёвий жараён эканлигини аниқлашда Д. И. Менделеевнинг хизматлари катта. Эришнинг интеграл иссиқлигининг мавжудлиги эриш шунчаки аралашиш эмаслигини кўрсатди. Масалан:

$KOH + aq \longrightarrow KOH_{(aq)}$, $\Delta H^0 = -54$ кЖ·моль$^{-1}$

$NH_4NO_3 + aq \rightarrow NH_4NO_{3(aq)}$ $\Delta H = 25$ кЖ·моль$^{-1}$

(*aq* — лотинча сув демакдир)

4. Эриган модда **органик эритувчи** билан бирикиб **сольватлар** ҳосил қилади; уларни кўпинча эриш жараёнидаги оралиқ бирикмалар деб қаралади.

5. Икки хил модда заррачаларининг ўзаро аралашиш жараёни диффузия деб аталади. Осмос — эритувчи молекулаларининг ярим ўтказгич парда орқали содир бўладиган бир томонлама диффузиясидан иборат.

Савол ва топшириқлар

1. Эритма ва эрувчанлик тушунчаларига таъриф беринг.

2. Д. И. Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назарияси нимадан иборат?

3. Эритма концентрацияси қандай усулларда ифодаланади?

4. Нима учун газларнинг суюқликларда эрувчанлиги температура ортиши билан камаяди?

5. Қандай шарт мавжуд бўлганда Генри қонуни аниқ қўлланила олади?

6. Бир суюқлик бошқа суюқликда эриса, қандай ҳодиса рўй беради?

7. Суюқликнинг қайнаш температураси билан унинг буғ босими ўртасида боғланиш борми?

8. Суюқлик устидаги босимни пасайтиришнинг қандай аҳамияти бор?

9. Эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилиши нималарга боғлиқ?

10. Эритмаларда диффузия билан осмос ўртасидаги айирма нимадан иборат? Қандай эритмалар изотоник эритма дейилади?

11. Раулнинг биринчи ва иккинчи қонунини тушунтиринг.

12. Натрий сульфатнинг 8% ли эритмасидан 5 л тайёрлаш учун неча грамм шу туздан керак бўлади? (эритманинг зичлиги $\rho=1{,}075$ г·мл$^{-1}$).

13. 100 моль сувга неча моль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ қўшилганда $MgSO_4$ нинг 10% ли эритмаси ҳосил бўлади.

14. Таркибида 36,2% HCl бўлган эритманинг (зичлиги 1,16 г·мл$^{-1}$) молярлиги топилсин.

15. H_2SO_4 нинг 15% ли эритмасининг зичлиги $\rho=1{,}105$ г·мл$^{-1}$. Эритманинг а) нормаллиги; б) молярлиги; в) моляллиги топилсин.

16. Таркибида 16 г сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ ва 350 г H_2O бўлган эритманинг 293 К даги осмотик босими топилсин (эритма зичлигини 1 г/мл га тенг деб олинсин).

17. 90 г сувда 13,68 г сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ тутган эритманинг буғ босими 65°С да неча кПа га тенг эканлигини топинг (сувнинг бу температурадаги буғ босими 25,0 кПа).

IX БОБ

ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

IX.1. Электролитик диссоциланиш

Сувдаги эритмалари ёки суюқланмалари электр токини ўтказувчи моддалар *электролитлар* дейилади; кислота, асос ва тузлар электролитлардир. Сувдаги эритмалари электр токини ўтказмайдиган моддалар *ноэлектролитлар* дейилади.

Вант-Гофф ва Рауль қонунларига ноэлектролит моддаларнинг сувдаги суюқ эритмалари бўйсунади. Туз, кислота ва асосларнинг эритмалари бу қонунлардан четга чиқади. Чунончи, электролит эритмаларда музлаш температурасининг пасайиши Рауль қонуни бўйича ҳисобланган пасайишга қараганда ортиқроқ бўлади. Бундай эритмалар буғи босимининг пасайиши, осмотик боси-

ми ва қайнаш температурасининг кўтарилиши ҳам назарий кутилгандан ортиқ бўлади. Лекин эриган моддани нг криосколик ёки эбулиоскопик усуллар билан топилган молекуляр массаси унинг ҳақиқий қийматидан кичик бўлади.

Ноэлектролит моддаларнинг эритмалари учун Вант-Гофф тенгламаси P=CRT шаклида ёзилган эди. Бу тенгламани электролит эритмаларига татбиқ этиш учун тенгламага изотоник коэффициент (i) ни киритиш керак:

$$P = iCRT \qquad \text{(IX.1)}$$

бу ерда; i — Вант-Гофф киритган изотоник коэффициент; у тажрибадан топилади. Масалан, i қуйидаги нисбатлардан:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{қайн}}}{\Delta t_{\text{а(қайн)}}} \frac{\text{электролит эритмасининг осмотик босими}}{\text{ноэлектролит эритмасининг осмотик босими}} = \frac{P}{P_0}; \qquad \text{(IX.2)}$$

(электролит ва ноэлектролит эритмаларнинг моляр концентрациялари бир-бириникига тенг бўлиши керак);

$$i = \frac{\Delta t_{\text{(қайн)}}}{\Delta t_{0\text{(қайн)}}} = \frac{\text{электролит эритмаси қайнаш температурасининг кутарилиши}}{\text{ноэлектролит эритмасининг қайнаш температурасининг кутарилиши}} \qquad \text{(IX.3)}$$

ёки

$$i = \frac{\Delta t\text{(музлаш)}}{\Delta t_0\text{(музлаш)}} = \frac{\text{электролит эритмаси музлаш температурасининг пасайиши}}{\text{ноэлектролит эритмаси музлаш температурасининг пасайиши}} \qquad \text{(IX.4)}$$

топилади.

i нинг қиймати эритма концентрациясининг камайиши билан ортиб боради. Унинг қиймати NaCl каби тузлар эритмаси 2 га, Na_2SO_4 эритмасида 3 га, $K_3[Fe(CN)_6]$ нинг эритмасида 4 га (яъни электролитларнинг молекулаларидаги ионлар сонига) яқинлашади.

Бу фактларни тушунтириш учун 1887 йилда швед олими Сванте Аррениус эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш асосида электролитик диссоциланиш назариясини таклиф қилди. Бу назарияга мувофиқ кислота, асос ва тузлар сувда эриганда қарама-қарши зарядли ионларга ажралади. Аррениусдан илгари, Клаузиус, Гротгус, Фарадей ва бошқа олимларнинг фикрича, фақат эритмадан электр токи ўтгандагина ионлар ҳосил бўлиши, электр

токи ўтиши тўхтагач ионлар яна бир-бири билан бирикиши лозим.

Аррениус фикрича, молекулаларнинг ионларга ажралиши учун электр токининг ҳеч қандай аҳамияти йўқ; электролитлар сувда эриш жараёнида ионларга ажралади. Бунинг натижасида эритмалардаги заррачаларнинг сони ортади ва шунинг учун электролит эритмаларининг осмотик босими худди шундай концентрациядаги ноэлектролит модда эритмасининг осмотик босимидан бир неча марта кўп бўлади. Электролит молекуларнинг ионларга ажралиши қайтар жараёндир; масалан:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Эритма, умуман олганда электронейтрал бўлгани учун эритмадаги манфий зарядлар сони мусбат зарядлар сонига тенг бўлиши керак.

Аррениус назарияси кимё фани тараққиётига муносиб ҳисса қўшди ва кучсиз электролитлар учун ҳозирга қадар татбиқ қилиб келинмоқда.

1. Аррениус назарияси электролитларнинг сувдаги эритмалари орқали электр токи ўтиши сабабини изоҳлаб берди. Бу назарияга кўра, ноэлектролит моддаларнинг сувдаги эритмаларида ионлар бўлмайди, электролитларнинг эритмаларидагина ионлар бўлади. Шунинг учун ҳам электролитлар орқали ток ўтади, чунки ионлар электрни «ташийди». Аррениус назарияси электролиз вақтида мусбат ионларнинг катодга, манфий ионларнинг анодга бориши сабабини ҳам тўла изоҳлаб берди.

2. Аррениус назарияси электролитларнинг эритмалари, ноэлектролитларнинг худди ўшандай концентрациядаги эритмаларига қараганда пастроқ температурада музлаши ва юқорироқ температурада қайнаши сабабини ҳам қониқарли равишда тушунтириб берди. Чунончи, ош тузи эритмасини олсак, бу эритмада NaCl кристалидаги заррачалар Na^+ ва Cl^- ионларига ажралади. Шу сабабли, эритмада заррачаларнинг сони қарийб икки марта ортади. Шунинг учун, бу эритма музлаш температурасининг пасайиши қанд эритмасининг шундай концентрацияли эритмасининг музлаш температураси пасайишидан деярли икки марта ортиқ бўлади.

3. Аррениус назарияси таркибида бир хил ионлар бўладиган моддаларнинг эритмалари реакцияга бир хилда киришини ҳам изоҳлаб берди. Масалан, KCl, NaCl, $BaCl_2$, каби тузларнинг эритмалари $AgNO_3$ эритмасига қўшилганда оқ чўкма AgCl ҳосил бўлади. Бунинг сабаби шундаки, KCl, NaCl ва $BaCl_2$ эритмаларида Cl^- ионлари бор бўлиб улар Ag^+ ионлари билан бирикиб, AgCl чўкмасини ҳосил қилади. Аррениус назарияси $KClO_3$, $CHCl_3$ каби моддаларда Cl бўлсада, уларнинг эритмалари $AgNO_3$ эритмасига қўшилганда оқ чўкма ҳосил қилмаслигини ҳам тўғри изоҳ қилди. Бунинг сабаби шундаки, масалан $KClO_3$ эритилганда хлор ионига ажралмайди, балки K^+ ва ClO_3^- ионларига диссоциланади. ClO_3^- ионлар эса Ag^+ иони билан чўкма бермайди.

4. Аррениус ўз назариясига асосланиб кислота ва асосларни таърифлайди. Аррениус назариясига мувофиқ сувда эриганда водород ион-

ларини ажратадиган электролитлар кислоталар деб аталади. Эритмада водород ионларининг концентрацияси қанчалик катта бўлса, кислота шунчалик кучли бўлади. Сувда эриганда гидроксил ионларини ажратадиган электролитлар асослар деб аталади.

1891 йилда И. А. Каблуков диссоциланиш жараёнига Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси асосида қараб, эриган модда ионлари эритувчи молекулалари билан кимёвий бирикиб, ионларнинг гидратларини ҳосил қилади деган хулосага келди. Шу билан бирга И. А. Каблуков Аррениус назариясининг сувдаги эритмалар билангина чекланишини кузатди. Агар модда учун мувофиқ эритувчи танланса, сувда ноэлектролит бўлган модда бундай эритувчида электр токини ўтказувчан бўлиши мумкин.

Электролитларнинг эритмаларидаги ионлар сув молекулалари билан кимёвий қўшилиши, яъни гидратланиши сабабли кўпчилик электролитлар сувдаги эритмаларидан кристаллгидратлар ҳолида ажралиб чиқади; гидратланиш туфайли ионлар ўзаро бирикиб, молекулалар ҳосил қилиши қийинлашади, ионни қуршаб олган сув молекулалари мусбат ва манфий ионларнинг бир-бири билан бирикишига халал беради, чунки сув электростатик тортишув кучини вакуумга нисбатан деярлик 80 марта заифлаштиради. Юқорида изоҳ этилган ҳолатлар диссоцилланган заррачалар орасидаги боғланиш деярлик тўла ионли табиатга эга бўлган молекулаларга тааллуқли. Агар молекуладаги боғланиш табиатида ковалент боғланиш салмоғи ортса, диссоциланиш жараёни анча суст бўлиб, эга олинган жараёнлар ўнг томонга чуқур бормайди, яъни тескари томон борадиган ассоциланиш жараёнлари диссоциланишга нисбатан чуқурроқ бўлади. Гидратланиш ҳодисаси эритмаларнинг электр ўтказувчанлигига ҳам таъсир этади. Масалан, литий иони (Li^+) кичик радиусли бўлгани учун у кўпроқ сув молекулалари билан гидратланади: гидратланган ионнинг эритмадаги ҳаракат тезлиги сусайиб (массаси катталашгани туфайли) кетади. Шу сабабли LiCl эритмасининг электр ўтказувчанлиги бошқа хлоридларнинг (масалан, CsCl нинг) электр ўтказувчанлигига нисбатан кам бўлади. Гидратланиш жараёни эритмалар рангига ҳам таъсир кўрсатади.

Гидратланиш ҳодисаси **гидратланиш энергияси** (гидратланиш иссиқлиги) билан тавсифланади. *Газ ҳолатидаги ионларни эритмага ўтказиш жараёнида ажралиб чиқадиган энергия миқдори ўша ионнинг гидратланиш энергияси дейилади.* X.1-жадвалда баъзи ионларнинг гидратланиш иссиқликлари келтирилган. К. П. Мишченко ионларнинг гидратланиш энергиясини аниқлашда энг аввал CsJ нинг гидратланиш энергиясидан фойдаланиб Cs^+ ва J^- ионларининг гидратланиш энергияларини ҳисоблаб чиқарди. Бунинг учун CsJ нинг гидратланиш энергияси 560,6 кЖ ни 2 га бўлди $\frac{560,6}{2}$ =280,3 кЖ·моль$^{-1}$, чунки Cs^+ ва J^- ионлар ўзларида баравар миқдор электронларга эга бўлган изоэлектрон ионлардир. Шунинг учун, J^- ва Cs^+ нинг гидратланиш энергияларини бир хил қийматга эга деб қабул қилди.

IX.1-жадвал

Баъзи ионларнинг гидратланиш иссиқликлари (кЖ·моль$^{-1}$)

Ион	Гидратланиш иссиқлиги	Ион	Гидратланиш иссиқлиги
H^+	1108,7	OH^-	510,4
Li^+	531,4	F^-	485,3
H_3O^+	460,24	PO_4^{3-}	457,3
Ag^+	489,5	Cl^-	351,4
K^+	338,9	Br^-	317,9
NH_4^+	326,3	NO_3^-	309,6
Cs^+	280,3	J^-	280,3
Zn^{2+}	2075,3	SO_4^{2-}	1108,7
Mg^{2+}	1953,9		
Cd^{2+}	1861,9		
Ca^{2+}	1569		
Ba^{2+}	1430,9		

Кристалларнинг эришида гидратланиш энергиясининг роли ниҳоятда муҳимдир. Масалан, KCl нинг тажрибада топилган кристалл панжара энергияси 703 кЖ га тенг. Демак, унинг ионланиши учун 703 кЖ энергия талаб қилинади. Бу энергиянинг 338,9+351,4=690,3 кЖ қисми K^+ ва Cl^- ионларининг гидратланиши ҳисобига ва фақат 12,7 кЖ қисмигина иссиқлик ҳаракат энергияси ҳисобига тўлдирилади (KCl сувда эритилганида иссиқлик ютилади).

Сувсиз эритмаларда ҳам ионлар эритувчи (масалан, метил спирт) молекулалари билан кимёвий бирикади. Бу ҳодиса ионларнинг с о л ь в а т л а н и ш и деб, ҳосил бўлган бирикмалар эса с о л ь в а т л а р деб аталади.

IX.2. Диссоциланиш даражаси

Электролитлар сувдаги эритмаларида маълум даражада ионларга ажралади. Аррениус фикрича, тўла диссоциланиш бўлмаслигининг сабаби шундаки, эритмада молекулалар ионларга ажралиши билан бир вақтда, ҳосил бўлган ионлар ўзаро бирикиб, яна молекулаларга айланади. Молекулалар ионларга ажралган сари диссоциланиш тезлиги камаяди, лекин ионларнинг ўзаро бирикиш тезлиги ортади. Ниҳоят, икки жараён тезлиги тенглашади; шу вақтдан бошлаб эритмада молекулалар ва ионлар ора-

сида мувозанат қарор топади. Шундан сўнг, эритмада ион ва молекулалар сони ўзгармай қолади. Бу ҳолатни тавсифлаш учун, диссоциланиш даражаси тушунчаси киритилган. *Ионларга диссоцианган молекулалар сонининг эритилган модданинг барча молекулалари сонига бўлган нисбати электролитнинг диссоциланиш даражаси деб аталади.* Диссоциланиш даражаси α (альфа) ҳарфи билан белгиланади. Диссоциланиш даражаси электролит табиатига, температурага ва концентрацияга боғлиқ. Эритма концентрацияси пасайганда диссоциланиш даражаси ортади. Масалан, сирка кислотанинг 0,1 н эритмаси учун α=0,0134 ёки 1,34% бўлиб, 0,03 н эритма учун 2,45% дир.

Шу сабабдан электролит эритмасининг диссоциланиш даражаси билан бирга эритма концентрациясини ҳам кўрсатиш керак. X.2-жадвалда бир неча электролит учун 0,1 н эритмаларининг 18°С даги диссоциланиш даражаси кўрсатилган.

IX.2-жадвал

Электролит	α, %	Электролит	α, %
KCl	86	H_2SO_4	58
NaCl	86	H_2SO_3	34
$NaNO_3$	83	H_3PO_4	27
K_2SO_4	72	CH_3COOH	1,34
$CuSO_4$	38	H_2S	0,07
$CaCl_2$	75	KOH	91
$MgSO_4$	42	NaOH	91
$HgCl_2$	1,0	$Ba(OH)_2$	77
HCl	91	$Ca(OH)_2$	75
HNO_3	92	NH_4OH	1,34

Электролитларнинг диссоциланиш даражасини аниқлаш учун шу эритмаларнинг музлаш, қайнаш температураларини, осмотик ва буғ босимни ёки электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланиш мумкин. Аррениуснинг ўзи диссоциланиш даражасини аниқлаш учун эритмаларнинг музлаш температурасини ва электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланган эди. Бу икки усулда топилган натижаларнинг бир-бирига мос келганлиги электролитик диссоциланиш назариясининг тўғри эканлигини яна бир марта исботлаб берди.

Диссоциланиш даражасини биринчи усулда (яъни эритмаларнинг музлаш, қайнаш температураларини ўлчаш асосида) аниқлаш формуласини чиқариб, α билан i орасидаги боғланишни топамиз.

Масалан, сувда N молекула электролит эриган бўлиб, ҳар қайси молекула n дона ионга ажралсин. Бу ҳолда эритмада $N\alpha$ дона молекула ажралади ва улардан $N\alpha n$ дона ион ҳосил бўлади. Эритмада ажралмаган молекулалар сони $N-N\alpha=N(1-\alpha)$ бўлади. Эритмадаги молекула ва ионларнинг умумий сони $N\alpha n+N(1-\alpha)$ бўлади.

Дастлаб эритмадаги заррачалар сони N эди, энди $N\alpha n+N(1-\alpha)$ бўлди. Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини топиш учун $N\alpha n+N(1-\alpha)$ қийматини N га бўламиз:

$$i=\frac{N\alpha n-N(1-\alpha)}{N}=\alpha n+(1-\alpha)=\alpha(n-1)+1$$

бундан:

$$\alpha=\frac{i-1}{n-1} \qquad \text{(IX.5)}$$

α ни топишнинг иккинчи усули Аррениус тенгламасига асосланган:

$$\alpha=\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \qquad \text{(IX.6)}$$

Бу ерда: λ_v айни концентрациядаги эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги, λ_∞—чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги.

Электролитларнинг диссоциланиш даражаси бир эритувчидан иккинчи эритувчига ўтиш билан ўзгаради. В. Нернст ва Т. Томсон ўтказган текширишларга мувофиқ, эритувчининг диэлектрик доимийлиги қанчалик катта бўлса, бу эритувчида электролит шунчалик юқори диссоциланиш даражасига эга бўлади, чунки бу ҳолда ионлар орасидаги тортишув кучи кўпроқ заифлашади. (Кулон қонунига мувофиқ $F=\frac{e_1\cdot e_2}{\varepsilon V^2}$ шу сабабли диссоциланиш осонлашади.)

Кўпчилик электролитларнинг диссоциланиш жараёни иссиқлик ютилиши билан боради. Шунинг учун уларнинг диссоциланиш даражаси температуранинг кўтарилиши билан ортади.

IX.3. Кучли ва кучсиз электролитлар

Молекулалари ҳатто суюлтирилган эритмаларда ҳам оз даражада диссоциланадиган электролитлар кучсиз электролитлар деб аталади. Уларга баъзи кислоталар (масалан, сирка, цианид, карбонат кислоталар ва ҳоказо), баъзи асослар (масалан, аммоний гидроксид, органик асослар ва ҳоказо) ва баъзи тузлар (масалан, $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$, $Fe(SCN)_3$, FeF_3 ва ҳоказо) киради.

Кучсиз электролит эритмаларининг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритмадаги ионлар сонига боғлиқ; кучсиз электролитларнинг диссоциланиш жараёни учун массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин. Аррениус назарияси ҳам кучсиз электролитларнинг эритмаларигагина татбиқ этилади.

Ҳар хил концентрациядаги эритмаларда ҳам сезиларли даражада яхши диссоциланадиган бирикмалар кучли электролитлар деб аталади. Уларнинг диссоциланиш даражалари 100 фоизга яқинлашиши мумкин. Кучли электролитларга деярли барча тузлар, кучли кислота ва кучли асослар киради. Кучли электролитларнинг эритмаларидаги ионлар миқдори кўп бўлганлиги сабабли улар орасидаги ионлараро тортишув кучлари ҳам сезиларли бўлади.

Аррениус назарияси кучли электролитларга татбиқ этилмайди. Атом тузилиши ва кристалл панжараларининг (турлари) аниқлангандан кейин 1920 йилда Аррениус назариясига бир неча қўшимча киритишга тўғри келди. Сўнгра кучли электролитлар назарияси яратилди. Бу назарияга мувофиқ моддалар сувда эриганда ионларга тўлиқ ажралади. Масалан, ош тузи эритмасида, фақат Na^+ ва Cl^- ионлари бўлиб, NaCl молекулалари бўлмайди. Бинобарин, ош тузи эритмада 100 фоиз диссоциланган бўлиши керак. Кучли электролитлар учун диссоциланиш даражаси деган тушунча ўз маъносини йўқотади, чунки кучли электролитларнинг эритмаларида диссоциланмаган молекулалар бўлмайди. Лекин тажрибада NaCl нинг 0,1 н эритмаси учун α=86% эканлиги аниқланган. Агар эритманинг концентрацияси оширилса α нинг қиймати камаяди.

Демак, кучли электролитларнинг тажрибада топилган диссоциланиш даражаси Аррениус назарияси асосида ҳам ва тўла диссоциланиш назарияси асосида ҳам ҳисоблаб топилган қийматдан фарқ қилади. Кучли электролитларнинг диссоциланиш даражаси деганда, тажрибада топи-

ладиган қиймат, бошқача айтганда, эффектив диссоциланиш даражасини тушунишимиз керак.

IX.4. Суюлтириш қонуни

Кучсиз электролитлар эритмасида анион, катион ва диссоциланмаган молекулалар орасида маълум мувозанат қарор топади. Демак, улар учун массалар таъсири қонунидан фойдаланиш мумкин. Масалан, аммоний гидроксид қуйидагича диссоциланади:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Мувозанат вақтида, массалар таъсири қонунига биноан, диссоциланиш доимийси

$$K_д = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

формула билан ифодаланади. Бу ерда; NH_4^+ — эритмадаги аммоний ионларининг концентрацияси, OH^- — гидроксид ионларининг концентрацияси, NH_4OH — ионларга ажралмаган аммоний гидроксид молекуласининг концентрацияси, $K_д$ — асоснинг диссоциланиш доимийси.

Агар V литрида 1 моль NH_4OH эриган бўлиб, улардан α моли диссоциланса, анион, катион ҳамда диссоциланмаган молекулаларнинг мувозанат концентрацияси қуйидагича ёзилади:

$$[NH_4^+] = \frac{\alpha}{V};\ [OH^-] = \frac{\alpha}{V};\ [NH_4OH] = \frac{1-\alpha}{V}$$

Энди бу қийматларни юқоридаги тенгламага қўйсак:

$$K_д = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{\frac{\alpha}{V}\cdot\frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}}$$

қисқартирилгандан кейин:

$$K_д = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

тенгламаси ҳосил бўлади, ёки $C = \frac{1}{V}$ (умуман олганда $C = \frac{n}{V}$ бўлади, агар n=1 моль бўлса, ёзилган ифода хусусий ҳолни англатади) эканлигини назарга олсак:

$$K_д = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot C \qquad (IX.7)$$

Бу тенглама суюлтириш қонунининг математик ифодасидир. Бу тенглама ёрдамида (агар $K_д$ маълум бўлса) турли концентрациялар учун диссоциланиш даражасини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Диссоциланиш доимийси (кучсиз электролитлар учун) эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзгармайди, фақат температурага боғлиқ бўлади.

Агар электролитнинг диссоциланиш даражаси кичик бўлса, суюлтириш қонуни тенгламасининг маҳражидаги α ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. У ҳолда юқоридаги формулани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_д = \alpha^2 C \quad \text{ёки} \quad \frac{\alpha^2}{V} = K_д$$

бундан:

$$\alpha = \sqrt{K_д V} \text{ ёки } \alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C}} \qquad \text{(IX. 8)}$$

келиб чиқади, яъни электролитнинг диссоциланиш даражаси модда эритилган эритувчи ҳажмининг квадрат илдизи остидаги қийматларга пропорционалдир. Кислоталар сувдаги эритмаларда водород ва кислота қолдиғига ажралади. Кислотанинг бир молекуласи парчаланганда ҳосил бўладиган водород ионлари сони кислотанинг негизлилигини кўрсатади. Кўп негизли кислоталар кетмакет водород ионини ажратиб, босқич билан диссоциланади. Масалан, ортофосфат кислота уч босқичда диссоциланади, ҳар қайси босқичнинг 25°С даги диссоциланиш доимийлиги қуйидаги қийматга эга:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-, \quad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$H_3PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}, \quad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}34 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}, \quad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$$

Ҳар доим, биринчи водород иони осон ажралиб чиқади (α=0,26), иккинчи (α=0,0025) ва учинчи ($\alpha = 7 \cdot 10^{-6}$) водород ионлари қийинроқ ажралади, чунки водород иони ажралиб чиққан сайин кислота қолдиғининг манфий заряди ортиб боради.

Кўп зарядли катионларнинг асослари ҳам босқич билан диссоциланади. Масалан:

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + OH^-$$

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + OH^-$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-$$

Нордон ва гидроксо тузлар босқичли диссоцилланганда металл иони, кислота ёки асос қолдиғи ионни ҳосил бўлади. Масалан:

$$NaHSO_4 \rightleftarrows Na^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

$$Mg(OH)NO_3 \rightleftarrows MgOH^+ + NO_3^-$$

α эритма концентрацияси ўзгариши билан ўзгариб кетиши сабабли эндиликда электролит кучини характерлаш учун бу моддаларнинг диссоциланиш доимийси $K_д$ дан фойдаланиладиган бўлди. Кучли электролит учун $K_д$ катта қийматга эга бўлади. XI.3-жадвалда баъзи кучсиз электролитларнинг $K_д$ лари келтирилган. ($pK = -\lg K_д$).

IX.3-жадвал

Баъзи кучсиз электролитларнинг диссоциланиш доимийлари (25°C)

Кислота номи	$K_д$	$pK_д$	Асос номи	$K_д$	$pK_д$
Нитрит кислота	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40	Анилин	$3{,}82 \cdot 10^{-10}$	9,42
Чумоли кислота	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	3,75	Гидразин	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	5,52
Водород пероксид	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	11,62	Гидроксиламин	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	3,0
Сирка кислота	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	4,76	Аммоний гидроксид	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,89	Метиламин	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,36
Цианид кислота	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,14	Пиридин	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	8,77

Масала. Агар HA таркибли кислотанинг диссоциланиш доимийси $K_д = 5 \cdot 10^{-6}$ бўлса, унинг 0,2 М эритмасидаги водород ионлар концентрациясини топинг.

Ечиш. HA нинг диссоциланиш мувозанати

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

дан фойдаланиб кислотанинг диссоциланиш доимийси учун ифода тузамиз:

$$K_д = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 5 \cdot 10^{-6}$$

Кислота диссоцилланганда ҳосил бўлган водород ионлар концентрацияси $[H^+]$ анионлар концентрацияси $[A^-]$ га тенг: $[H^+]=[A^-]$. Уни x билан ифодалаймиз, шунда ионларга диссоциланмай қолган HA молекулаларнинг концентрацияси $[HA]=0,2-x$ бўлади.

У ҳолда электролитнинг диссоциланиш доимийси қуйидагича ёзилади:

$$K_д = 5\cdot10^{-6} = \frac{x\cdot x}{0,2-x}$$

Агар x нинг қиймати 0,2 га нисбатан жуда кичик эканлигини назарга олсак, $[HA]=0,2-x$ даги x ни ёзмаслик мумкин. У ҳолда:

$$x^2=5\cdot10^{-6}\cdot0,2=1\cdot10^{-6}$$

Бундан: $x = \sqrt{1\cdot10^{-6}} = 1\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ ва ниҳоят, $[H^+]=1\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ келиб чиқади.

IX.5. Электролитлар эритмаларида борадиган реакциялар

Электролитлар эритмаларида содир бўладиган реакцияларда ионлар иштирок этади. Ионлар орасида борадиган реакцияларнинг тенгламаларини ёзишда кучли электролитларни ионларга ажралган ҳолда кўрсатилиб, ёмон диссоциланадиган моддалар, чўкма ва газларни молекуляр шаклида ифодаланади. Электролит эритмаларида борадиган барча реакцияларни 5 гуруҳга бўлиш мумкин.

1. Нейтралланиш реакцияси бирор кучли кислотанинг суюлтирилган эритмасига бир неча томчи лакмус томизсак, эритма қизил тусга киради. Агар унинг устига кучли ишқорнинг суюлтирилган эритмасидан томчилатиб қўйсак, эритманинг ранги қизил билан кўк орасидаги ўртача (нейтрал) рангни олади. Бунда нейтрал эритма ҳосил бўлади. Масалан:

$$KOH+HCl=KCl+H_2O : \Delta H^0=-57,12 \text{ кЖ}$$

ион шаклида

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

Демак, нейтралланиш реакциясининг моҳияти водород ионлари билан гидроксид ионлари бирикиб, сув ҳосил бўлишидан иборат:

$$KOH+HClO\rightarrow KClO+H_2O; \Delta H^0=-41,84 \text{ кЖ}$$

Бу реакцияда ажралиб чиққан иссиқликнинг бир қисми кучсиз кислота HClO нинг диссоциланиши учун сарфланган.

2. Чўкма ҳосил бўладиган реакциялар охирига қадар борадиган реакциялардир. Агар кумуш нитрат билан калий хлорид ўзаро реакцияга киришса, оқ рангли чўкма ҳосил бўлади:

$$KCl+AgNO_3 \rightarrow AgCl+KNO_3$$

ион шаклида:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

Демак, таркибида Ag^+ ионлари бор ҳар қандай бирикма эритмаси таркибида Cl^- ионлари бўлган бошқа бирикма эритмаси билан реакцияга киришганда оқ ранги чўкма — кумуш хлорид ҳосил бўлади.

Чўкма ҳосил бўладиган реакциялар аналитик кимёда кенг қўлланилади.

3. Газ ҳосил бўладиган реакциялар. Бундай реакциялар содир бўлганда кимёвий мувозанат реакция маҳсулотлари ҳосил бўладиган реакция томонига силжийди. Натижада реакция охиригача боради.

Масалан, аммоний хлорид эритмасига кучли ишқор эритмасини қўшсак, аммиак ажралиб чиқади:

$$NH_4Cl+KOH \rightarrow NH_3\uparrow+KCl+H_2O$$

ион шаклида:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

Бу тенгламадан аммоний тузларига ҳар қандай ишқор таъсир эттирилганида доимо аммиак ажралиб чиқади деган хулосага келамиз.

4. Эритмаларда борадиган қайтар реакциялар. Агар KNO_3 нинг эритмасига NaCl нинг эквимоляр эритмаси қўшилса, эритмада қайтар реакция содир бўлади:

$$KNO_3+NaCl \rightleftarrows NaNO_3+KCl$$

ёки

$$K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Бу реакцияда иштирок этаётган тўртала туз (кучли электролитлар жумласига кириши сабабли) ионларга тўлиқ

диссоциланади; шунинг учун эритмада мувозанатли жараён вужудга келади. Эритмада амалда фақат эркин ионлар бўлади, холос. Бу хилдаги реакцияларда иссиқлик эффекти намоён бўлмайди.

Агар бундай эритмадаги барча сувни аста-секин буғлатиб юборилса, тўрттала туздан иборат аралашма ҳосил бўлади. Денгиз ва кўл сувида учрайдиган тузлар тўлиқ ионларга ажралиб кетади, шунинг учун денгиз ва тузли кўллар сувида ионлараро мувозанатни учратамиз.

5. Комплекс бирикма ҳосил бўладиган реакциялар. Ионлар орасида борадиган реакцияларда кўпинча комплекс бирикмалар ҳосил бўлади.

Масалан, симоб нитрат эритмасига калий йодид эритмасидан қўшсак, аввал қизил рангли чўкма ҳосил бўлади:

$$Hg(NO_3)_2+2KJ\rightarrow HgJ_2\downarrow+2KNO_3$$

Агар KJ дан кўпроқ қўшсак, чўкма эрийди ва комплекс бирикма ҳосил бўлади:

$$HgI_2+2KJ\rightarrow K_2[HgJ_4]$$

IX.6. Сувнинг электролитик диссоциланиши

Тоза сув электр токини жуда ёмон ўтказади. Лабораторияда ишлатиладиган (дистилланган) сув ҳам етарли даражада тоза эмас. Унинг таркибида NH_4OH, H_2CO_3 ва бошқа моддалар бор. Ф. Кольрауш сувни кўп марта тозалаш натижасида тоза сув олган. Бу сув ҳам оз бўлса-да электр ўтказувчанликка эга. Унинг электр ўтказувчанлигига сабаб диссоциланишидир:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \text{ ёки } 2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

Сувни жуда кучсиз электролит деб қараб, унинг диссоциланиш доимийсини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_д = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Сувнинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланиб, диссоциланиш доимийси ҳисоблаб топилган. 22°С да ўтказилган текширишлар $K_д=1{,}8\cdot10^{-16}$ эканлигини кўрсатди.

Юқоридаги тенгламани $[H^+]\cdot[OH^-]=K_д[H_2O]$ шаклида ёзайлик. Бу тенгламада сувнинг концентрацияси $[H_2O]$ қийматини сувнинг диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун ўзгармас қиймат деб қарасак бўлади: $[H_2O]=1000$ г·л$^{-1}$ ёки 1000:18=55,56 моль·л$^{-1}$

$K_d \cdot [H_2O]$ кўпайтмасини K_w билан белгилаймиз. У ҳолда $K_d \cdot H_2O = K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ ёки $K_w = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$ бўлади. K_w сувнинг ион кўпайтмаси деб аталади. K_w айни температурада сувдаги H^+ ва OH^- ионларининг концентрация кўпайтмаси ўзгармас қиймат эканлигини кўрсатади. K_w нинг қиймати температура ўзгариши билан ўзгаради. K_w қийматидан 22°С да H^+ ва OH^- ионлар концентрациясининг кўпайтмаси 10^{-14} га тенглигини кўрамиз.

Бундан $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль·л$^{-1}$ дир. Демак, тоза нейтрал сувда H^+ ионлари концентрацияси 10^{-7} моль·л$^{-1}$ га, OH^- ионлари концентрацияси ҳам 10^{-7} моль·л$^{-1}$ га тенгдир. Кислотали муҳитда H^+ ионларининг концентрацияси 10^{-7} моль·л$^{-1}$ дан ортиқ, OH^- ионларники эса 10^{-7} моль·л$^{-1}$ дан кам бўлади. Ишқорий муҳитда, аксинча.

Сувдаги ҳар қандай эритмада ҳам $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ларнинг кўпайтмаси 22°С да 10^{-14} га тенг:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$$

Сувнинг диссоциланиши эндотермик жараён. Ҳарорат оширилганда унинг ионларга парчаланиши кучаяди, яъни K_w қиймати ортади; масалан, 0°С да $K_w = 0{,}13 \cdot 10^{-14}$; 50°С да $K_w = 5{,}66 \cdot 10^{-14}$; 100°С да $K_w = 74 \cdot 10^{-14}$ га тенгдир.

IX.7. Водород кўрсаткич (pH)

Эритмадаги **водород ионлари концентрациясининг ўнлик манфий логарифми водород кўрсаткич ёки pH деб аталади:**

$$pH = -\lg[H^+]$$

Демак: $[H^+] = 10^{-7}$ — нейтрал муҳит учун pH=7

$[H^+] > 10^{-7}$ pH<7

$[H^+] < 10^{-7}$ pH>7

Кучли кислотали, кучсиз кислотали, нейтрал, кучли ишқорий ва кучсиз ишқорий эритмалар учун қуйидаги pH ларни кўрсатиб ўтамиз:

pH 1 2 3	4 5 6	7	8 9 10	11 12 13 14
Кучли кислотали	Кучсиз кислотали	нейтрал	Кучсиз ишқорий	Кучли ишқорий

1-мисол. Эритмада водород ионларининг концентрацияси $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ бўлса, pH қиймати қандай бўлади?

Ечиш.

$$pH=-lg[H^+]=-lg(2,3\cdot10^{-5})=-0,36-5=4,64$$

2-мисол. 0,033 моль H_3PO_4 эритмасида $\alpha=0,27$ бўлса, pH қиймати қандай бўлади?

Ечиш. Водород ионларининг концентрациясини топамиз:

$$C_{H^+}=C_м\cdot n\cdot\alpha$$

$\alpha=0,27$; $C_м=0,033$: $n=3$, чунки H_3PO_4 кислота учта H^+ беради, $C_{H^+}=0,033\cdot3\cdot0,27=0,02673=2,7\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$.

Сўнгра pH ни ҳисоблаб чиқарамиз:

$$pH=-lg[H^+]=-lg(2,7\cdot10^{-2})=2-0,43=1,57$$

3-мисол. Эритма учун pH=5,6 бўлса, $[H^+]$ топилсин.

Ечиш. $pH=-lg[H^+]$ ёки $lg[H^+]=-pH=-5,6$

Бу соннинг бутун қисмини манфийлигича қолдириб, каср қисмини мусбатга айлантирамиз, бунинг учун бутун сонга —1 ва каср сонга +1 қўшамиз:

$$-5,6=-5+(-1)+(-0,6)+1=-6+0,4$$

демак, —5,6 ўрнига —6+0,4 ни оламиз —6 га 10^{-6} ва 0,4 га 2,5 тўғри келади.

Демак, $[H^+]=2,5\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$ га тенгдир.

$$[OH^-]=\frac{1\cdot10^{-14}}{2,5\cdot10^{-6}}=0,4\cdot10^{-8}=4\cdot10^{-9}\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$$

4-мисол. Агар 0,005 М сирка кислота эритмасининг 1 литрига 0,05 моль натрий ацетат қўшилса, эритмада водород ионлар концентрацияси неча марта камаяди ($K_{CH_3COOH}=1,8\cdot10^{-5}$).

Ечиш. Сирка кислота эритмасига натрий ацетат қўшмасдан аввал водород ионлар концентрациясини топамиз:

$$[H^+]=\sqrt{K_{CH_3COOH}\cdot C_м}$$

Бу ерда: $C_м$ — кислота эритмасининг концентрацияси;

$$[H^+]=\sqrt{1,8\cdot10^{-5}\cdot0,005}=\sqrt{1,8\cdot5\cdot10^{-8}}=3\cdot10^{-4}\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$$

Эритмага натрий ацетат қўшилгандан кейин водород ионлари концентрациясини X билан белгилайлик; у ҳолда диссоциланмаган кислота молекулалари концентрацияси $[CH_3COOH]=0,005-X$ бўлади. Ацетат ионлар концентрацияси эса, икки катталикдан иборат: бири кислота моле-

кулаларининг диссоциланишидан, иккинчиси натрий ацетат ионларидан ҳосил бўлади. Бинобарин,

$$[CH_3COO^-]=X+0,05$$

Бу концентрацияларни кислотанинг мувозанат константаси ифодасига қўйсак:

$$K_м = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{X(X+0,05)}{0,005-X} \text{ ёки } 1,8\cdot10^{-5} = \frac{X(X+0,05)}{0,005-X}$$

Бу ифоданинг суратидаги (X+0,05 нинг) X ни, махраждаги (0,005—X нинг) X ни нисбатан кичик қиймат деб ифодадан чиқариб юборсак,

$$1,8\cdot10^{-5} = \frac{X\cdot0,05}{0,005}$$

юқоридаги эга бўламиз. Бундан, $X=1,8\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$.
Бу ерда: X — водород ионларининг туз қўшилганидан кейинги концентрацияси.

Водород ионлари концентрацияси неча марта камайганлигини топиш учун $3\cdot10^{-4}$ ни $1,8\cdot10^{-6}$ га бўламиз:

$$\frac{3\cdot10^{-4}}{1,8\cdot10^{-6}} = 1,67\cdot10^2$$ (ёки 167 марта) камайган.

Бинобарин, водород ионлар концентрацияси туз қўшилгандан кейин 167 марта камаяди.

Эритмалардаги водород ионларининг концентрациясини, бинобарин, pH ни тажрибада аниқлаш учун колориметрик ва электрометрик (потенциометрик) усуллар кенг қўлланилади. Колориметрик усул айни эритмага солинган индикатор рангини аниқлашга асосланган. Кўпинча эритманинг pH ини аниқлашда махсус индикаторлар шимдириб тайёрланган қоғозлардан фойдаланилади. Ҳозирда pH ни аниқлаш учун жуда қулай асбоблар pH-метрлар ишлатилади. Бу асбобларнинг ишлаши электрометрик усулга асосланган.

IX.8. Индикаторлар

Ранги водород ионларининг концентрациясига қараб ўзгарадиган моддалар индикаторлар деб аталади. Масалан, лакмус, фенолфталеин, метилоранж ва нитрофенол энг кўп ишлатиладиган индикаторлардир (индикатор сўзи лотинча *indico*, яъни «кўрсатаман» сўзидан олинган).

В. Оствальд таклиф қилган назарияга мувофиқ, индикатор кучсиз асос ёки кучсиз кислота бўлиб, унинг ион-

ларк бир хил рангда, диссоциланмаган молекулалари эса бошқа хил рангда бўлади. Бир хил рангли индикаторларнинг ё ионлари, ёки молекулалари рангли бўлади.

Индикатор таркибини HJnd ёки JndOH формулалари билан ифодалаш мумкин. Индикаторларнинг диссоциланиш даражаси, бинобарин, унинг ранги айни эритмадаги кислота ёки асоснинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Кучсиз кислота хоссасига эга бўлган индикаторнинг сувдаги эритмасида қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$HJnd \rightleftarrows H^+ + Jnd^- \quad \text{бундан} \quad \frac{[H^+][Jnd^-]}{[HJnd]} = const$$

ёки

$$\frac{[Jnd^-]}{[HJnd]} = \frac{const}{[H^+]} \qquad (IX.9)$$

(const — индикаторнинг диссоциланиш доимийси). Демак, кучсиз кислота тарзидаги индикатор ионлари концентрациясининг индикатор молекулалари концентрациясига нисбати водород ионлари концентрациясига тескари пропорционалдир. Агар ана шундай индикатор эритмасига кислота қўшиб водород ионлари концентрацияси оширилса, Jnd^- — ионлар концентрацияси камайиб, HJnd молекулаларининг концентрацияси ортади. Бу ҳолда эритма HJnd молекулалар рангини кўрсатади. Ишқор қўшилганда, аксинча, эритма Jnd^- — ионлар рангига ўтади. Агар индикатор молекулаларининг 50 фоизи ионларга ажралган бўлса $\frac{[Jnd^-]}{[HJnd]} = 1$ бўлади. Демак, бундай эритмадаги водород ионларининг концентрацияси индикаторнинг диссоциланиш константасига тенг бўлади:

$$\frac{[Jnd^-]}{[HJnd]} \cdot [H^+] = Const$$

Агар const кичик қийматига эга бўлса, индикатор HJnd рангига эга бўлиши учун керак бўлган водород ионларининг концентрацияси ҳам кичик қийматга эга бўлади, чунки $[H^+] \cdot [Jnd^-]$ кўпайтмаси касрнинг суратини ташкил этади.

Индикатор рангининг ўзгариши учун зарур бўлган pH соҳаси индикаторнинг ўзгариш чегараси деб аталади. IX. 4-жадвалда 12 та индикаторнинг ўзгариш чегараси табиаги ва ранги кўрсатилган.

IX.4-жадвал

Индикаторларнинг тавсифи

Индикатор номи	Ўзгариш чегараси (pH лар)	Табиати	Кислотали муҳитдаги ранги	Ишқорий муҳитдаги ранги
Тропеолин 00	1,3—3,0	асос	қизил	сариқ
Конгорот	3,0—5,2	туз	қизил	кўк
Метилоранж	3,1—4,4	асос	қизил	сариқ
Метилрот	4,2—6,3	асос	қизил	сариқ
Лакмус	5,0—8,0	кислота	қизил	кўк
Фенолрот	6,8—8,0	кислота	сариқ	қизил
Фенолфталеин	8,0—10	кислота	рангсиз	тўқ қизил
Тимолфталеин	9,4—10,6	кислота	рангсиз	қовоқ ранг
Паранитрофенол	5,0—7,0	кислота	рангсиз	оч сариқ
Нитрамин	11—12,5	кислота	рангсиз	қовоқ ранг
Индиго-кармин	11,6—14	кислота	зангори	сариқ
Ализарин-сариқ	10,2—12	кислота	сариқ	қизил

IX.9. Тузларнинг гидролизи

Нейтрал, нордон ва асосли тузларнинг номи уларнинг эритмалардаги ҳолатига ҳамма вақт тўғри келавермайди. Кўпинча нейтрал тузларнинг сувдаги эритмаси кислотали ёки ишқорий муҳит намоён қилади; масалан, NH_4Cl нинг сувдаги эритмаси кислотали, NaCl ники нейтрал ва KClO эритмаси асосли муҳитни кўрсатади; ҳатто нордон туз Na_2HPO_4 нинг сувдаги эритмаси ишқорий муҳит намоён қилади.

Бу ҳодисанинг сабаби тузларнинг гидролизга учрашидир.

Туз ионлари билан сув ионлари орасида бўладиган ва, одатда, кучсиз электролит (кучсиз кислота, кучсиз асос ва асосли ёки кислотали туз) ҳосил бўлишига олиб келадиган ўзаро таъсирлашув гидролиз деб аталади.

Гидролиз натижасида сувнинг диссоциланиш мувозанати

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

ўнг томонга силжийди.

Гидролиз жараёнида, албатта, туз катиони ва анионининг табиати (қутбловчилик таъсири, ион радиуси, заряди, электрон жуфтга бўлган донорлик-акцепторлик қобилияти) муҳим аҳамиятга эга.

Гидролиз тузни ҳосил қилган кислота ва асоснинг кучига қараб турлича бориши мумкин. Ҳар қандай тузни асос билан кислотанинг ўзаро таъсирлашиш маҳсулоти деб қараш мумкин. Масалан, NaOH билан HCl дан ҳосил бўлган ош тузи NaCl ни кучли асос ва кучли кислотанинг тузи деб қарашимиз керак. Na_2CO_3 кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туздир. Al_2S_3 эса кучсиз асос билан кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туздир ва ҳоказо. Кучли асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларгина (масалан, NaCl) гидролизланмайди. Кучли асос ва кучсиз кислотадан, кучсиз асос ва кучли кислотадан, шунингдек, кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланади.

Гидролизнинг сабаби шундаки, тузнинг катион ва анионлари сувдаги H^+ ва OH^- ионларини боғлаб кам диссоцилланадиган моддалар ҳосил қилиши туфайли $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ мувозанатни ўнг томонга силжитади. Масалан, кучли кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар эритмада гидролизланмайди, чунки бу ҳолда сувнинг ионлари боғланмайди.

1. Кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туз гидролизланганда эритма ишқорий муҳитни кўрсатади, масалан:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

ёки

$$CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

қисқартирилган шаклда:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Бунда тузнинг аниони гидролизланади.

Na_2CO_3 икки босқичда гидролизланади:

I босқич: $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

ёки $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

II босқич: $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$

Лекин бу ҳолда, асосан биринчи босқич боради; иккинчи босқич жуда кучсиз содир бўлади.

Эритмада ортиқча гидроксид ионлари ҳосил бўлади, шунинг учун сода эритмаси ишқорий муҳитни кўрсатади.

II. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда эритма кислотали муҳитни кўрсатади, масалан:

$$NH_4Cl+H_2O \rightleftarrows NH_4OH+HCl$$

ёки ион шаклда қуйидагича ёзилади:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$ZnCl_2$ нинг гидролизи икки босқичда боради:
I босқич: $ZnCl_2+H_2O \rightleftarrows Zn(OH)Cl+HCl$
ёки $Zn^{2+}+H_2O \rightleftarrows Zn(OH)^++H^+$
II босқич: $Zn(OH)^++H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2+H^+$
Лекин бу ерда ҳам гидролиз асосан биринчи босқич билан чегараланади.

III. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда кучсиз асос ва кучсиз кислота ҳосил бўлади, масалан:

$$CH_3COONH_4+H_2O \rightleftarrows NH_4OH+CH_3COOH$$

ёки

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

Al_2S_3 нинг гидролизи тўлиқ равишда боради:

$$Al_2S_3+6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$$

Эритма муҳитининг кислотали ёки ишқорий бўлиши гидролиздан ҳосил бўлган кислота ва асоснинг нисбий кучига боғлиқ. Кислота кучлироқ бўлса, эритма кучсиз кислотали муҳит кўрсатади; асос кучлироқ бўлса, эритма кучсиз ишқорий муҳит намоён қилади.

Аммоний ацетат гидролизидан ҳосил бўладиган кислота (CH_3COOH) ва асоснинг (NH_4OH) кучлари (диссоциланиш константалари $1{,}8\cdot10^{-5}$) бир-бирига тенг. Шу сабабли, бу эритманинг pH қиймати 7 га тенгдир, у нейтрал муҳитга эга.

IX.10. Гидролиз даражаси ва гидролиз константаси

Гидролиз қайтар жараён бўлганлиги сабабли, уни Массалар таъсири қонуни асосида талқин қилиш мумкин. Уни миқдорий жиҳатдан характерлаш учун г и д р о л и з д а р а ж а с и ва г и д р о л и з к о н с т а н т а с и деган тушунчалар киритилган. Гидролизланган туз молекулалари со-

нининг эритилган туз молекулалари сонига бўлган нисбати тузнинг гидролизланиш даражаси деб аталади ва h билан белгиланади:

$$h = \frac{\text{гидролизланган молекулалар сони}}{\text{эритилган туз молекулалари сони}}$$

Гидролизланиш даражаси ва доимийси орасидаги боғланиш қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2}{(1-h)} C_0 \qquad \text{(IX.10)}$$

бу ерда: C_0 — тузнинг дастлабки концентрацияси.

Кўпчилик ҳолларда гидролизланиш даражаси жуда кичик бўлади. Шунинг учун юқоридаги формулани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{\text{гидр}} = h^2 C_0 \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_0}} \qquad \text{(IX.11)}$$

Демак, эритма суюлтирилса гидролиз даражаси ортади.

Лекин гидролиз даражаси катта бўлган ҳолларда бундай қилиш мумкин эмас.

Тузларнинг гидролиз даражаси тузнинг табиатига, эритма концентрациясига ва температурага боғлиқ. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз даражаси катта бўлади. Температура кўтарилганда гидролиз даражаси ортади, чунки сувнинг $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ мувозанати ўнгга силжийди. Баъзан тузларнинг одатдаги шароитда бормайдиган гидролиз босқичлари юқори температурада содир бўлади. Масалан, одатдаги шароитда $FeCl_3$ гидролизнинг фақат биринчи босқичи боради:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows HCl + Fe(OH)Cl_2$$

Лекин эритма қайнатилса, унинг иккинчи босқичи:

$$Fe(OH)Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + Fe(OH)_2Cl$$

ва ҳатто, учинчи босқичи:

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightarrow HCl + Fe(OH)_3\downarrow$$

ҳам содир бўлади.

Эритма суюлтирилганда гидролиз даражаси ортишини мисол сифатида $SbCl_3$ нинг гидролиз жараёнида кузатиш мумкин:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Агар бу туз эритмасига қўшимча сув қўшсак, (IX.11) га биноан мувозанат ўнгга силжийди ва чўкма ҳолида $Sb(OH)_2Cl$ (ёки SbOCl — антимонил хлорид) чўкади.

Гидролиз константаси гидролитик жараённинг мувозанат доимийсини кўрсатади. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ташкил топган тузнинг гидролиз доимийси $K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{мон}}$ ва гидролиз даражаси $h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{мон} \cdot C}}$ билан ифодаланади. Бу ерда: МОН асос формуласидир, C — концентрацияси.

Демак, *кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизланиш доимийсини топиш учун сувнинг ион кўпайтмасини асоснинг диссоциланиш доимийсига бўлиш керак.*

Кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиш доимийси ва гидролизланиш даражаси қуйидагича ёзилади:

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{НА}} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{НА} \cdot C}} \qquad (IX.12)$$

Бу ерда, $K_{НА}$ — кучсиз кислотанинг диссоциланиш доимийси, C — концентрацияси.

Демак, *кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиш доимийсини топиш учун сувнинг ион кўпайтмасини кислотанинг диссоциланиш доимийсига бўлиш керак.*

Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз доимийси ва гидролиз даражаси қуйидагича ифодаланади:

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{мон} \cdot K_{НА}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{НА} K_{мон}}} \text{ ёки } h = \frac{\sqrt{K_{гидр}}}{1+\sqrt{K_{гидр}}}$$

Демак, *кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиш доимийсини топиш учун, сувнинг ион кўпайтмасини кислота ва асоснинг диссоциланиш константалари кўпайтмасига бўлиш керак.*

Охиригача қадар борадиган гидролиз (қарама-қарши гидролиз). Агар аниони гидролизланадиган бирор туз эритмасига катиони гидролизланадиган бошқа бирор туз эритмаси қўшиб аралаштирилса, гидролиз жараёни шиддатли равишда содир бўлиб, газ ажралиб чиқиши ёки чўкма ҳосил бўлиши мумкин, масалан:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

ёки

$$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3CO_2$$

Галогенангидридларнинг гидролизланиши. Галогенангидридларнинг сув билан ўзаро таъсирлашув реакцияларида ҳам гидролиз содир бўлади, масалан:

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

1-мисол. Натрий ацетатнинг 0,02 моляр эритмасидаги $K_{гидр}$ ва h топилсин.

Е ч и ш: $K_{гидр} \approx \frac{K_w}{K_{НА}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{НА} \cdot C}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} 0{,}02}} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$$ ёки $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ %.

2-мисол. Аммоний сульфиднинг гидролизланиш даражаси топилсин.

Е ч и ш. Аммоний сульфид учун гидролиз тенгламасини ёзамиз:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightarrow NH_4HS + NH_4OH$$

ёки

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \leftarrow HS^- + NH_4OH$$

гидролиз даражасини топиш учун:

$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{НА} \cdot K_{МОН}}}$ формуладан фойдаланамиз.

Жадваллардан $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; $K_{NH_4OH} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$; $K_{HS^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$ эканлигини топамиз.

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-15}}} = 682{,}3$$

ёки

$$h = \frac{K_{гидр}}{1 + \sqrt{K_{гидр}}} = \frac{682{,}3}{683{,}3} = 0{,}9985$$ ёки 99,85%

Аммоний сульфид эритмасида гидролиз ниҳоятда кучли боради. Унга халақит бериш учун аммоний сульфид эритмасига лабораторияларда аммоний гидроксид қўшиб қўйилади.

IX.11. Амфотер гидроксидлар

Сувда ёмон эриб, кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам реакцияга киришадиган гидроксидлар **амфотер гидроксидлар** деб аталади. Уларнинг умумий формуласи $Me(OH)_n$ шаклида ёзилиши мумкин (Me-металл, n—2, 3, 4). Булар жумласига $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ ва бошқалар киради. Амфотер гидроксид эритмада ҳам кислота, ҳам асос тарзида диссоциланади. Масалан:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+}+2OH^-$$ (асос тарзида)

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2H^++ZnO_2^{2+}$$ (кислота тарзида)

Агар амфотер гидроксид чўкмаси устига сув ва унинг устига кислота қуйсак, мувозанат ўнг томонга силжиб, рух гидроксид эрийди:

$$Zn(OH)_2+HCl \rightarrow ZnCl_2+2H_2O$$

Ишқор қўшилганида ҳам мувозанат силжийди ва рух гидроксид эриб кетади:

$$Zn(OH)_2+2NaOH \rightleftarrows Na_2ZnO_2+2H_2O$$

Амфотер гидроксидларнинг диссоциланишини умумий шаклда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$ЭO^-+H^+ \rightleftarrows ЭOH \rightleftarrows Э^++OH^-$$

ЭОН — амфотер гидроксид молекуласи.

Агар ЭОН фақат кислота бўлганида эди, унинг таркибидаги Н—О боғланишнинг қутблилиги Э—О боғланишникига нисбатан кучлироқ бўлар эди. Масалан H_4SiO_4, H_3PO_4, H_2SO_4 ва $HClO_4$ ларда шундай. Шу сабабли бу моддалар сувдаги эритмаларда фақат кислота тарзида диссоциланади.

Агар ЭОН асосдан иборат бўлса, унинг молекуласида Э—О боғланишнинг қутблилиги Н—О боғланишникига нисбатан кучли бўлади. Амфотер гидроксид (масалан, $Al(OH)_3$) да Э—О боғланишнинг қутблилиги Н—О боғланишникига яқин туради. Шунга кўра, алюминий гидроксид амфотер хосса намоён қилади:

$$AlO^-_2+H^++H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+}+3OH^-$$

Алюминий гидроксид HCl билан реакцияга киришганида мувозанат ўнг томонга силжиб, $AlCl_3$ ҳосил бўлади. У NaOH

билан реакцияга киришганида мувозанат чап томонга силжиб натрий алюминат $NaAlO_2$ ҳосил бўлади.

IX.12. Элемент гидроксидларининг диссоциланиши билан уларнинг баъзи хоссалари орасидаги боғланиш

Гидроксидларнинг диссоциланиши кислотали, ишқорий ва амфотер характерга эга бўлиши мумкин. Элементлар ҳосил қиладиган гидроксидлар улар оксидларининг сувда эриши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар деб қаралади. Кўпчилик гидроксидларни тўғридан-тўғри оксидларни сувда эритиб олиш мумкин бўлмаган ҳолда ҳам уларнинг хоссалари сув молекулаларининг диссоциланиш маҳсулотлари $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ — билан таъсирлашиши натижасида бу мувозанатнинг силжиши эритма шароити кислотали ёки ишқорий хоссага эга бўлишига олиб келади (бу мулоҳазалар гидроксидларнинг фақат сувли эритмаларида бўладиган мувозанатни силжитиши билан боғлиқ жараёнга тегишли; бошқа эритувчиларда бу вазият батамом ўзгариши мумкин, бу ҳақда IX.15 қисмга қаранг). Бу вазият элемент гидроксидининг хусусиятига боғлиқ.

$Э(OH)_m$ нинг қандай хусусиятга эга бўлиши Э—О ва О—Н боғларнинг бир-бирига нисбатан пухталигига боғлиқ. Агар Э—О боғ пухтароқ бўлса, диссоциланиш О—Н боғнинг узилиши билан амалга ошади ва H^+ ионлар молекуладан ажралади, натижада гидроксид кислота характерига эга бўлади, ва аксинча.

В. Косселнинг фикрича, элементнинг ион заряди қанчалик катта ва ион радиуси қанчалик кичик (яъни унинг заряд зичлиги катта) бўлса, Э—О боғ шунчалик пухта, О—Н боғи эса шунчалик заиф бўлади ва бундай гидроксиднинг кислоталик хоссаси шунчалик ортиб боради. Металлмас элементлар гидроксидлари кислотали хоссага эга бўлишининг сабаби ҳам шунда. Элемент радиусларининг катта ёки кичик бўлишига қараб улар атрофида жойлашиши мумкин бўлган заррачалар сони (координацион сон)га боғлиқ, чунки кичик заррача атрофида кўп миқдорда бошқа заррача жойлашиши фазовий қийинчиликни келтириб чиқаради, бундай ҳолларда гидроксидлар таркибидан маълум миқдорда сув молекулалари чиқиб кетади ва иккита сув молекуласи ўрнига битта кислород атоми қолганда координацион сон биттага камаяди.

Элементлар гидроксидлари учун умумий формулани $ЭО_n(OH)_m$ (бунда: n=0,1,2,3, ёки 4 бўлиши, m=0, 1, 2,3,4,5 ва 6 қийматларни қабул қилиши мумкин) кўринишида ёзсак элементнинг оксидланиш даражаси, радиуси ва нисбий электроманфийлигига қараб улар ҳосил қилган гидроксидларнинг хоссалари ўзгариб боришида қуйидаги ҳолатларни кузатиш мумкин:

А. Кўпчилик ҳолларда n=0 бўлганда, демак унинг формуласи $Э(OH)_m$ модда таркибидаги ОН — группаларнинг сони ортиб бориши билан (даврларда чапдан ўнгга силжиган сари) гидроксиднинг кислоталик хусусияти ортиб боради, чунки Э нинг оксидланиш даражаси ва нисбий электрманфийлиги шу йўналишда ортади, радиуси эса камая боради, Э—О боғнинг барқарорлиги ортиб боради. Масалан, NaOH, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ ва $Si(OH)_4$ қаторида юқорида айтилган ҳолат юз беради, гидроксидларнинг асослик хоссаси камайиб, охирги мисолда оз бўлса ҳам кислоталик хусусият пайдо бўлади. Қуйидаги моддаларнинг кислоталик хоссасини акс эттирувчи диссоциланиш константалари бу фикрни тасдиқлайди: HOCl учун $K_д$=$5\cdot10^{-8}$, $Te(OH)_6$ учун $2\cdot10^{-8}$ ва $B(OH)_3$ учун $6\cdot10^{-10}$.

Ҳар бир группада юқоридан пастга тушган сари элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгармайди, радиуси орта боради ва нисбий электрманфийлиги ҳам камая боради, бундай вазиятда гидроксиднинг асослик хусусиятлари ортиб боради. Атом радиусининг ортиб бориши элемент атомининг Н—О боғини қутблаш хусусиятини камайтиради, Э—ОН боғ узилиши осонлашади.

Б. Агар n>0 бўлса, гидроксид кислоталик хусусиятга эга бўлади, чунки Э—О боғидаги кислород атоми О—Н боғини қутблайди, протоннинг диссоциланиши осонлашади. Қанчалик n қиймати ортиб борса гидроксиднинг кислоталик хоссаси ҳам ортиб бориши керак, бунда m нинг қиймати унчалик катта аҳамиятга эга бўлмайди, чунки кўп асосли кислоталар эритмаларида муҳитнинг кислоталиги биринчи диссоциланиш константа қийматига боғлиқ. n=1 бўлганда ЭО(ОН) кучсиз кислота хусусиятига эга бўлади, масалан: $HClO_2$ учун $K_д$=$1\cdot10^{-2}$, HNO_2 учун $4\cdot10^{-4}$ ва H_2CO_3 учун $1\cdot10^{-4}$ га тенг.

В. Таркиблари $ЭО_2(OH)_m$ ва $ЭО_3(OH)_m$ ларда гидроксидларнинг кислоталик хоссаси янада кучайиб боришини кутиш керак:

$ЭO_2(OH)_m$ қаторида HNO_3 учун $K_д$=40, H_2SO_4 учун 1000 ва $ЭO_3(OH)$ қаторидаги $HClO_4$ учун унинг қиймати $1 \cdot 10^{10}$ га тенг.

Г. Юқорида кузатилган қонуниятлар асосида айни элементнинг оксидланиш даражаси ўзгариб борганда улар гидроксидларининг кислота-асослик хусусиятини ўзгаришини ҳам тушунтириш мумкин. Масалан, HNO_2 [ёки $NO(OH)$] кучсиз кислота ($K_д=4 \cdot 10^{-4}$) бўлиб, HNO_3[ёки $NO_2(OH)$] эса кучли кислоталик хоссага эга. Бундай мисоллар қаторида $SO(OH)_2$ ва $SO_2(OH)_2$ ларни ҳам эслатиб ўтамиз. Қуйидаги қаторда $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, $MnO_2(OH)_2$ ва $MnO_3(OH)$ *m* қиймати ортиб бориши билан моддаларнинг асослик хусусияти заифлаша боради, *n* қиймати ортиб бориши эса кислоталик хоссасининг ортиб боришига мос келади.Оралиқ ҳолатдаги $Mn(OH)_3$ ва $Mn(OH)_4$ лар эса амфотер хусусиятга эга. Бу моддаларнинг биринчисида кислоталик хусусиятига қараганда асослик хосса кучлироқ бўлса, иккинчисида эса, аксинча, кислоталик хусусияти бироз устунроқ.

Умуман олганда, элементларнинг кўп миқдорда OH — группа тутган бирикмалари барқарор бўлмайди, улар осон сув молекулаларини чиқариб юборади, янги пайдо бўлган Э—О боғланиш эвазига координацияда қатнашган заррачалар сони камаяди (иккита OH группаси ўрнига битта O — группа қолади). Бундай ҳолатда гидроксид таркибидан чиқиб кетаётган сув молекулаларининг сони элементнинг оксидланиш даражаси ортиб бориши билан ортиб боради:

$$H_4CO_4 \rightarrow H_2O + H_2CO_3 \quad H_5PO_5 \rightarrow H_2O + H_3PO_4$$
$$H_5NO_5 \rightarrow 2H_2O + HNO_3 \quad H_6SO_6 \rightarrow 2H_2O + H_2SO_4$$

Бешинчи группа элементларининг гидроксидлари сувни турли миқдорда йўқотиши уларнинг оксидланиш даражалари бир хил бўлганда ҳам элемент радиуси камроқ бўлганда чиқиб кетадиган сув молекулаларининг миқдорининг ортишига олиб келади. Худди шундай тарзда III давр элементларининг гидроксидларида ҳам кузатиш мумкин:

$$Si(OH)_4 \rightarrow H_4SiO_4 \text{ (ортокремний кислота)}$$
$$P(OH)_5 \rightarrow H_2O + H_3PO_4$$
$$S(OH)_6 \rightarrow 2H_2O + H_2SO_4$$
$$Cl(OH)_7 \rightarrow 3H_2O + HClO_4$$

Д. Айни гуруҳ элементларида юқоридан пастга тушган сари элемент радиуси ҳам ортиб боради ва шу тартибда

элементга координацияланган OH группалар сони ҳам ортиб бориши фазовий итаришув имкониятини камайтиради.

Қуйидаги қатор ва устунларда келтирилган элементлар гидроксидлари мисолида айтилган вазиятларни кўриб чиқайлик:

Гуруҳлар / Даврлар	4	5	6	7
III	Si	P	S	Cl
IV	Ce	As	Se	Br
V	Sn	Sb	Te	J
VI	Pb	Bi	Po	At

III даврдан IV даврга ўтганда элементларнинг ион радиуслари ортиб бориши жуда ҳам сезиларли бўлмайди, чунки IV давр элементларида 3*d*-қобиқчалар электронларга тўлиши билан *d*-сиқилиш натижасида радиус катталашиши заифлашади. Бунинг натижасида ионнинг қутблаш имконияти иккала давр элементлари учун деярлик бир хил бўлади ва ҳар гуруҳдаги элементлар бирикмалари бир хил формулага эга бўлади:

III даврда: H_4SiO_4 H_3PO_4 H_2SO_4 $HClO_4$
IV даврда: H_4GeO_4 H_3AsO_4 H_2SeO_4 $HBrO_4$

Лекин V даврдаги *p*-элементлар гидроксидларида (ион радиуси сезиларли даражада ортади, координацияда қатнашадиган заррачалар сони ортишига ҳам имкон яратилади) OH-группага бойроқ бўлган ҳоллар ҳам амалга ошади: H_2TeO_4 дан ташқари H_6TeO_6 ва HJO_4 дан ташқари H_5JO_6 ҳам мавжуд.

V даврдаги Ru^{8+} учун $Ru(OH)_8$ бирикма йўқ, унга мос келадиган бирикма RuO_4 маълум. VI даврнинг *d*-элементларининг бирикмаларида ҳам шундай вазият кузатилади:

$$Ta(OH)_5 \rightarrow H_2O + H_3TaO_4 \sim [ЭO(OH)_3]$$
$$W(OH)_6 \rightarrow 2H_2O + H_2WO_4 \sim [ЭO_2(OH)_2]$$
$$Re(OH)_7 \rightarrow 3H_2O + HReO_4 \sim [ЭO_3(OH)]$$
$$Os(OH)_8 \rightarrow 4H_2O + OSO_4 \sim [ЭO_4]$$

Умуман олганда, таркиби $Э(OH)_m$ бўлган гидроксидларда *m* қиймати камая борса гидроксиднинг асослик ху-

сусияти ортади (бунда: Э нинг оксидланиш даражаси камая боради, ион радиус ортаборади, ионнинг қутбловчилик хусусияти ҳам камая боради). *p*-элементларда (бир давр-даги элементлар гидроксидлари учун) элементнинг оксидланиш даражаси ортиб бориши билан $Э(OH)_m$ дан $ЭO_n(OH)_m$ шаклига ўтиш кузатилади (ион радиуси камайиши билан координацион сон камайиши туфайли). Бунда ток гуруҳ элементларининг гидроксидларидан чиқиб кетадиган сув молекулаларининг сони ҳам тоқ бўлади, жуфт гуруҳ элементларининг гидроксидларидан чиқадиган сув молекулаларининг сони ҳам жуфт бўлади. Ҳосил бўладиган оксогидроксидларда тобора кислоталик хусусият ҳам кучая боради (бунда элемент радиуси камайиши билан унинг оксидланиш даражаси ортади ва Э нинг О—Н боғидаги қутбланиш ҳам кучаяди). Гуруҳларда юқоридан пастга тушган сари элемент радиуси катталаша боради ва бундай хусусият заифлаша боради, яъни $ЭO_n(OH)_m$ да *n* қиймати ортиб, *n* қиймати камая боради, ҳатто 8 гуруҳда (оксидланиш даражаси максималь қийматга эга бўлганда) эса *m* қиймати нолга тенг бўлади.

IX.13. Эрувчанлик кўпайтмаси

Кўпчилик электролитлар сувда яхши эрийди. Фақат баъзи тузлар (AgCl, $BaSO_4$ ва бошқалар) ёмон эрийди. Биз сувда мутлақо эримайдиган моддалар бўлмайди, десак, ҳеч қандай муболаға қилмаган бўламиз. Баъзи кучли электролитлар сувда ёмон эрийди. Бундай моддалар кам эриса ҳам, эритмада фақат ионлар ҳолида бўлади.

Ёмон эрийдиган электролитларнинг эрувчанлиги уларнинг **эрувчанлик кўпайтмаси** билан характерланади.

Масалан, AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмасини кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, бир стакан тубидаги AgCl чўкмаси устига сув солайлик. AgCl заррачалари кристаллдан ажралиб сувга ўта бошлайди. Бу жараённинг тезлиги массалар таъсири қонунига мувофиқ:

$$v_1=k_1[AgCl]$$

билан ифодаланади. Эритмада бу жараёнга қарама-қарши жараён ҳам боради. Ag^+ ионлари билан Cl^- ионлари бирикиб қайтадан AgCl га ўта бошлайди. Унинг тезлиги:

$$v_2=k_2[Ag^+]\cdot[Cl^-]$$

шаклида ифодаланади.

Маълум вақт ўтгач, система мувозанат ҳолатига келади. У ҳолда $v_1 = v_2$ бўлади:

$$k_1[AgCl] = k_2[Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

AgCl кам эрийдиган модда бўлгани учун унинг концентрацияси [AgCl] ни ўзгармас катталик деб қабул қилиш мумкин. У ҳолда, юқоридаги ифоданинг чап томондаги ҳадни ўзгармас қиймат ЭК билан белгилаш мумкин. Натижада қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$ЭК = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Тенгламадаги ЭК — эрувчанлик кўпайтмаси номи билан юритилади. Умумий ҳолда, ёмон эрийдиган электролит АВ нинг эрувчанлик кўпайтмаси қуйидагича ифодаланади:

$$ЭК = [A^+] \cdot [B^-]$$

бу ерда: $[A^+]$ ва $[B^-]$ айни электролитнинг тўйинган эритмасидаги A^+ ва B^- ионларининг концентрациялари.

Демак, *оз эрийдиган электролитнинг тўйинган эритмасидаги ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси айни температурада ўзгармас миқдордир.*

Бу миқдор эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади.

Эрувчанлик кўпайтмаси катталиги электролитнинг эриш қобилиятини миқдор жиҳатдан характерлайди. Масалан, агар NaCl нинг тўйинган эритмасига HCl гази юборилса, эриган ҳолатдаги NaCl нинг анчагина қисми чўкмага тушади. Чунки эритмада қарор топган мувозанат:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

системага HCl киритилганида, Cl^- ионларининг концентрацияси ошиб кетганлиги сабабли мувозанат чап томонга силжийди. ЭК қоидасидан иккита хулоса келиб чиқади:

1) агар айни эритмадаги ионлар концентрациялари кўпайтмаси $[A^+] \cdot [B^-]$ шу АВ модданинг ЭК сидан катта бўлса, чўкма ҳосил бўлади;

2) агар оз эрийдиган кучли электролит эритмасида ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси $[A^+] \cdot [B^-]$ шу модданинг ЭК сидан кичик бўлса чўкма тушмайди, балки мазкур чўкма қисман эрийди. Айни электролитнинг ЭК си қанчалик кичик бўлса, у модда сувда шунчалик оз эрийди.

Эрувчанликни ҳисоблаш. Агар айни электролитнинг ЭК си маълум бўлса, унинг эрувчанлигини то-

пиш мумкин. Электролитнинг эрувчанлиги тўйинган эритманинг концентрацияси бўлиб, моль·л$^{-1}$ ёки г·л$^{-1}$ билан ифодаланади. Катион ва анионларнинг эрувчанлиги ҳам моль·л$^{-1}$ ёки г·л$^{-1}$ ларда ўлчанади.

1-Мисол. $BaSO_4$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси $1{,}10\cdot10^{-10}$ га тенг. $BaSO_4$ нинг ва Ba^{2+} ҳамда SO_4^{2-} ионларининг эрувчанликлари топилсин.

Е ч и ш. $BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+}+SO_4^{2-}$

Неча моль $BaSO_4$ эриса, уларнинг ҳаммаси Ba^{2+} ва SO_4^{2-} ионларига ажралади:

$$BaSO_4 \rightleftarrows BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+}+SO_4^{2-}$$
чўкма x x x

$$ЭК = [Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = x^2$$

бу ерда, x — эрувчанлик:

$$x = \sqrt{ЭК} = \sqrt{1{,}10\cdot10^{-10}} = 1{,}03\cdot10^{-5}$$

Ba^{2+} ионнинг эрувчанлиги $1{,}03\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ ёки:

$$1{,}03\cdot10^{-5}\cdot137{,}34 = 1{,}41\cdot10^{-3}\ г\cdot л^{-1}$$

SO_4^{2-} ники $1{,}03\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ ёки $1{,}03\cdot10^{-5}\cdot96 = 1\cdot10^{-3}$ г·л$^{-1}$
$BaSO_4$ нинг эрувчанлиги $1{,}03\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ ёки $1{,}03\cdot10^{-5}\cdot233{,}4 = 2{,}4\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$.

2-Мисол. 1 л эритмада 500 мг Ag^+ ва 5 мг Pb^{2+} ионлар бор эди. Унинг устига K_2CrO_4 эритмаси солинганида қайси катионнинг кам эрувчан тузи биринчи навбатда чўкмага тушади?

Е ч и ш: Энг аввал дастлабки эритмада бўлган Ag^+ ва Pb^{2+} катионларининг моляр концентрацияларини топамиз:

$$[Ag^+] = \frac{0{,}5}{108} = 4{,}62\cdot10^{-3}\ моль\cdot л^{-1}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}005}{207} = 2{,}42\cdot10^{-5}\ моль\cdot л^{-1}$$

Бу эритмага осон эрувчан туз K_2CrO_4 қўшилганида, қуйидаги реакциялар содир бўлади:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$$
$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$$

Эрувчанлик кўпайтмалар жадвалидан бу тузларнинг ЭК-ларини топамиз:

$$ЭК_{Ag_2CrO_4} = 4{,}05\cdot10^{-12};\ ЭК_{PbCrO_4} = 1{,}8\cdot10^{-14}$$

Ниҳоят, Ag_2CrO_4 ва $PbCrO_4$ чўкиши учун зарур бўлган CrO_4^{2-} ионлар концентрацияларини ҳисоблаймиз:

$$Ag_2CrO_4 \text{ учун } [CrO_4^{2-}] = \frac{4{,}05\cdot10^{-12}}{(4{,}62\cdot10^{-3})^2} = 1{,}9\cdot10^{-7} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$$

$$PbCrO_4 \text{ учун } [CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}8\cdot10^{-14}}{2{,}42\cdot10^{-5}} = 7{,}4\cdot10^{-10} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$$

Бу икки қийматлардан кўрамизки, $PbCrO_4$ нинг чўка бошлаши учун CrO_4^{2-} иондан кам бўлса ҳам етади. Бинобарин, биринчи навбатда $PbCrO_4$ чўкади.

IX.14. Кучли электролитларнинг электростатик назарияси

Ҳозирги замон электролитлар эритмаларининг назарий асослари 1923 йилда П. Дебай ва Э. Хюккель томонидан таклиф қилинди. Бу назарияда электролитлар тўла диссоциланиши асосида қуйидаги икки омил ҳисобга олинади:

а) электростатик тортишув ва итаришув кучлари эритмадаги ионлар гўё кристалл панжараларида жойлашган ионлар каби юқори тартибли симметрия ҳолатда бўлади.

б) ионларнинг иссиқлик таъсирида бетартиб ҳаракатланиши туфайли бу ҳолат бузилади; натижада ионлар эритмада бетартиб ҳолатда бўлади.

Ионлар орасидаги электростатик таъсирлашув мавжуд эканлиги туфайли ҳар қайси ион ўз атрофидаги қарама-қарши зарядли заррачаларни ўзига тортади ва «ион атмосфера» ҳосил қилади, лекин бу ҳолат доимо бетартибликка келтирувчи кучлар таъсирида бузилиб, яна эски ҳолатга қайтиши кузатилади, бу эса «ион атмосфераси» га доимо ўзгариб турувчи ҳолатларнинг ўртача вазияти деб қарашга имкон беради.

Электростатик табиатли «ион атмосфераси»нинг айрим танлаб олинган ион билан таъсирлашувини қуйидагича ифодалаш таклиф этилади:

$$\chi = \sqrt{\frac{1000\cdot kTD}{8\pi e^2 N\cdot J}} \qquad (IX.13)$$

Бу формулада χ — ион атмосферасининг радиуси, k — Больцман константаси ($1{,}38\cdot10^{-23}$ Ж·град$^{-1}$), Т — абсолют температура, D — эритувчининг диэлектрик сингдирувчан-

лиги, e — электрон заряди, N — Авогадро сони, J — эритманинг ион кучи. Бу қиймат эритмадаги ҳамма ионлар концентрацияларининг ионлар зарядларига кўпайтмасининг ярмига тенг: $J=0,5\Sigma cz^2=0,5(C_a z_a^{\ 2}+C_k z^2_k+...)$ (a-анион, $к$-катион).

Бу тенгламадан 1,1 — зарядли ионлардан ташкил бўлган электролитларнинг ион кучи электролитнинг моляр концентрациясига тенг ($J=C$), 1,2-валентли электролитлар учун 3С га, 2,2-валентли электролитлар учун эса 4С га тенг бўлади.

Ҳисобларнинг кўрсатишича, J, D ва T нинг катталиклари ўзгарганда марказда турган ион атрофидаги ион атмосферасининг радиуси 0,1 дан то бирнеча нанометргача ўзгариши мумкин.

«Ион атмосфераси» билан қуршалган ионнинг қўшимча кимёвий потенциали $\Delta\mu=RT\ln\gamma$ га тенг, унинг қўшимча потенциал энергияси $\chi=-\frac{Ze}{D\chi}$ бўлади. Ундан $RT\ln\gamma=-\frac{Z^2e^2N}{2D\chi}$

ни оламиз (махраждаги 2 рақам ионлар орасидаги таъсирлашишни ҳар бир ион учун икки марта — бир гал марказий ион ҳолида, иккинчи гал шу ионнинг ўзи бошқа марказий ион атрофидаги ион атмосферасини таркибига киргани сабабли олинган натижани иккига бўлиш кераклиги учун ёзилган).

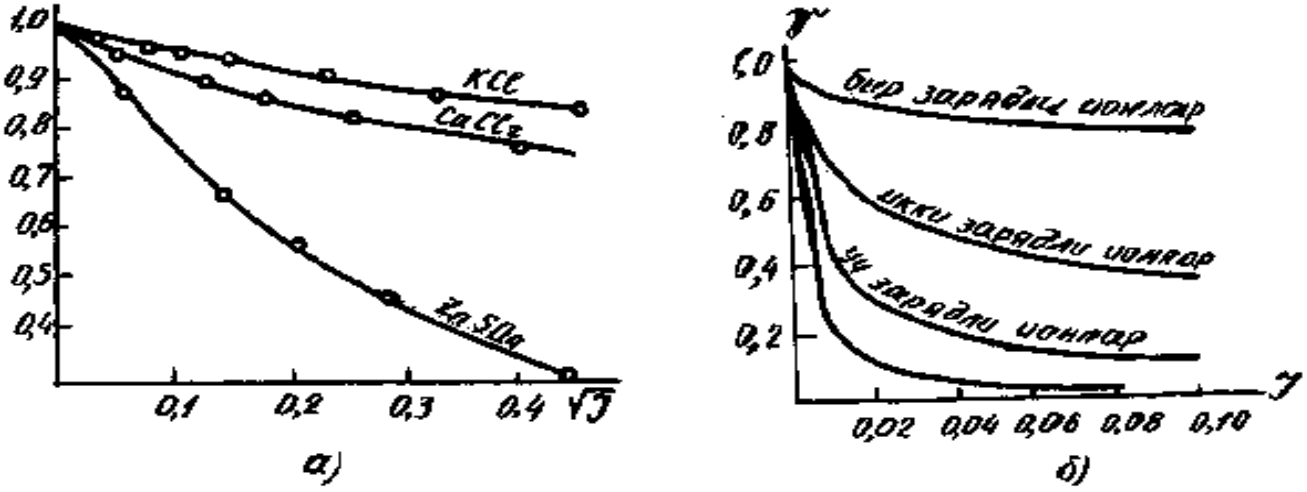
Формула (IX.13) дан χ қийматини охирги тенгламага қўйилса

$$\ln\gamma=-\frac{Z^2e^2}{2RTD}\left(\frac{8\pi e^2NJ}{1000kTD}\right)^{1/2}=-A\sqrt{J} \qquad \text{(IX.14)}$$

ундаги $A=\left(\frac{2\pi N}{1000}\right)^{1/2}\cdot\frac{Z^2e^2}{(kTD)^{3/2}}$

Сувли эритмалар учун $A=0,51z^2$ (25°С учун), унда $\ln\gamma=-0,51C^{1/2}$ (бинар электролит учун).

Эритманинг ион кучи электролит ионларининг ўзаро таъсирлашувини тавсифловчи қулай восита ҳисобланади. (IX.14) формуладан ион кучлари бир хил бўлган эритмаларда активлик коэффициентлари ҳам бир хил бўлади, деган хулосага келиш мумкин, бу эса эритмаларнинг турли термодинамик хоссаларини ҳисоблашга имкон беради. Бу ҳолат эритмадаги ионлар концентрацияси жуда кичик ($C<0,01$ моль·л$^{-1}$) бўлгандагина амалга ошади. Бу вазиятни IX.1 *а* ва *б* расмлардан кўриш мумкин: қанчалик эритмадаги тузлар концентрацияси ортиб борса, шунчалик



IX.1-расм. Электролитлар эритмаларида ион кучи ва активлик коэффициенти орасидаги турли муносабатлар: *а*— $\lg\gamma = f(\sqrt{J})$ ва *б*—$\gamma=f(J)$.

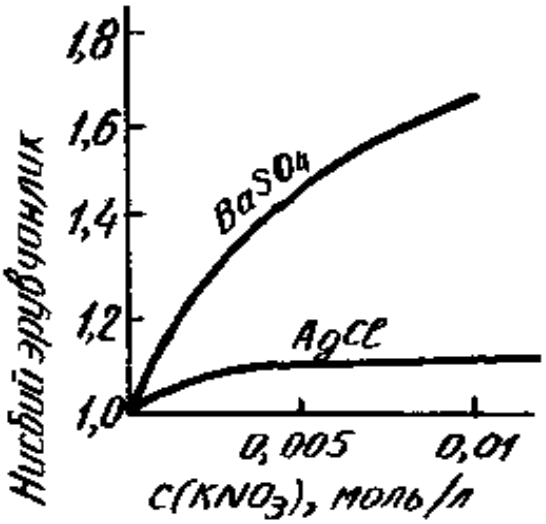
турли тузлар учун lgγ қиймати кескин фарқ қилиб боради. Бундай четлашишни бартараф этиш учун Дебай-Хюккель назариясига ионларнинг хусусий ҳажмини, D нинг туз концентрацияси ўзгаришига боғлиқлигини, ионларнинг эритувчи молекулалари билан таъсирлашишини, Ван-дер-Ваальс кучларини, ионларнинг ўзаро бирлашиб жуфтлар, учликлар ва ундан ҳам мураккаб ассоциатлар ҳосил қилишини ҳисобга олиш керак.

Биз кўриб ўтган «активлик коэффициенти» 1907 йилда Льюис томонидан реал эритмалар хоссаларини идеал эритмалар қонуниятлари асосида тавсифлаш мақсадида таклиф этилган эди. Эриган электролит концентрацияси билан активлик орасидаги муносабат $a=\gamma \cdot C$ (IX.15) бунда γ — активлик коэффициенти (ўлчамсиз катталик). Унинг қиймати жуда суюлтирилган эритмаларда (ионлар орасидаги таъсирлашиш жуда кичик бўлган вазият) бу қиймат бирга тенг бўлади: $\gamma=a:C=1$. Агар Рауль, Вант-Гофф қонунларининг математик ифодасида концентрация ўрнига активликнинг тажрибада аниқлаган қийматлари ишлатилса бу тенгламалар реал эритмаларни тўғри акс эттирар эди.

IX.15. Туз эффекти (бир тузнинг эрувчанлигига бошқа «бегона» тузларнинг таъсири)

Кам эрувчан тузнинг эрувчанлигига фақат улар билан бир хил ионга эга бўлган тузларгина эмас, балки эритмада тамомила «бегона» тузларнинг борлиги ҳам таъсир кўрсатади. Масалан, қўрғошин сульфат $PbSO_4$ нинг эрувчанлиги эритмада 1 моль·л$^{-1}$ калий нитрат иштирокида 14 марта, 1 моль·л$^{-1}$ $Al(NO_3)_3$ иштирокида эса 77 марта орта-

ди. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, «меҳмон» («бегона») туз ионлари «мезбон» туз ионлари билан ўзаро таъсирлашиб «мезбон» ионларини эритмадан чўкмага ўтишига йўл қўймайди, натижада «мезбон» туз, «меҳмон» туз иштирокида тоза эритувчидаги эрувчанлигига қараганда кўпроқ эрийди.



IX.2-расм. Сувда ёмон эрийдиган тузлар эрувчанлигининг бегона туз концентрацияси ортиб бориши билан нисбий ўзгариши

IX. 2-расмда барий сульфат ва кумуш хлорид тузларининг нисбий эрувчанлигининг эритмага қўшилган KNO_3 концентрацияси ўзгариши билан бир неча марта ортиши акс эттирилган.

Бу ҳодисани эритмада ионларнинг активлиги ва ион кучининг ўзгариши асосида қуйидагича тушунтирилади.

Қийин эрийдиган туз катиони (К) ва аниони (А) нинг эрувчанлик кўпайтмасини ЭК$=a_к a_а=$ [К]$f_к$·[А]$f_а$ ёки [К]·[А] $=\frac{ЭК}{f_к \cdot f_а}$ ҳолда ёзайлик. Қийин эрийдиган туз учун $f_а$ ва $f_к$ лар қиймати уларнинг тўйинган эритмасида бирга тенг бўлади. Бегона туз эритмага қўшилганда эритманинг ион кучи ортади, бу эса $f_к$ ва $f_а$ қийматини камайтиради (қўшилган тузнинг маълум концентрациясигача, IX.1-расмга қаранг), яъни ЭК қиймати ортади (ёмон эрийдиган тузнинг эрувчанлиги эса ортади).

IX.16. Кислота ва асослар назариялари

Кислота ва асос ҳақидаги тушунчалар XVII асрлардан бошлаб кимёгарлар учун қизиқарли мавзу бўлиб келган ва ҳозирги вақтда ҳам кислота-асос назарияси тугалланган шаклга кирган эмас, чунки моддаларнинг шу борадаги хоссалари кенг қиррали бўлиб, турли ҳодисаларни кенгроқ тушунтириш имкониятини излаётган муаммога айланди.

Р. Бойль (1627—1691) замонида кислота ва асослар ўзаро реакцияга киришиб туз ҳосил қилади ва ўзлари шу жараёнда йўқ бўлиб кетади деб тушунтирилар эди. Бойль кислота ва асослар қарама-қарши хоссага эга бўлишини бу моддаларнинг бинафша гулбаргидан тайёрланган рангли суюқликка таъсир қарама-қарши эканлигидан аниқлади.

Бу борада илк тушунчаларни А. Л. Лавуазье (1789) ифодалаб, таркибида кислород бўлган моддалар кислота бўлади деб ҳисоблаган эди. Бу фикрга биноан, металлмаслар кислородда ёнганда кислоталар (CO_2, SO_2 ва бошқалар) ҳосил бўлиши керак. Лекин, тез орада Дэвининг (1816) галоид-водородлар, цианид кислота (HCN) таркибида кислород атоми бўлмаса ҳам, бу моддалар кислоталарга хос жараёнларда қатнашиши мумкинлиги тўғрисидаги маълумоти кислота табиатини Лавуазье нуқтаи назаридан тушунтириб бўлмаслигини кўрсатди.

Гей-Люссак шундай кислород тутмаган кислоталарни «водородли» кислоталар деб атади.

Берцеллиус атомлар ўзаро қарама-қарши зарядлар орасидаги тортишиш кучлари орқали боғланган ва шу асосда кислота хоссаси модда таркибидаги у ёки бу атом борлиги билан эмас, балки модда тузилиши билан боғланган деб тушунтирди. Унинг фикрича, бир модданинг ўзи кислотали ва асосли хоссага эга бўлиши мумкин (бу фикр ҳозирги бизга маълум бўлган амфотерлик хоссани эслатади). Бу назарияда «кислота» ва «асос» орасидаги нейтралланиш жараёни асосида туз ва сув ҳосил бўлиши ётади.

Ю. Либих фикрича ўз таркибидаги водород атомини металлга алмаштира оладиган модда кислота бўлиши керак.

IX.16.1. Аррениус назарияси

С. Аррениус (1887) кислота электролитик диссоциланиш натижасида водород иони (H^+) ни ҳосил қилувчи моддалар, асослар эса шундай жараёнда гидроксил ионларини ҳосил қиладиган моддалар дейди. Бу назария кўпчилик сувли эритмаларда кузатиладиган тажрибалар натижаларини тушунтира олди. Масалан, кимёвий жиҳатдан актив бўлган кислота ва асослар эритмалари ҳақиқатдан ҳам электр токини яхши ўтказади. Бу назария кимё ривожланиш тарихида катта аҳамиятга эга бўлишига В. Оствальднинг электролитик диссоциланиш даражаси α ни электролит концентрацияси (C) билан боғловчи математик ифодани чиқариши ҳам сабабчи бўлди:

$$K_{дисс}=\alpha^2C/(1-\alpha)=\alpha^2/V(1-\alpha);$$

(V — эритма ҳажми). Бу ифода кислотанинг кучи сифатида унинг диссоциланиш константаси ўлчам бўла олишини кўрсатади.

Шу билан бирга, диссоциланиш жараёнида сув молекулалари қатнашиши аён бўлади. Чунончи, суюқ ҳолдаги HCl (сувсиз шароитда) ёки унинг бензолдаги эритмаси электр токини ўтказмайди, сувдаги эритмаси эса тўлиқ диссоциланади. Бу ҳолат HCl сувли эритмада қуйидаги жараёнда қатнашишдан дарак беради:

$HCl+H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$ (бу ерда: H_3O^+ — гидроксоний иони).

С. Аррениус назарияси кислота ва асосларга хос бўлган моддаларнинг кўпчилик хоссаларини талқин этаолса ҳам, эриган модда билан эритувчи молекулалари орасидаги таъсирлашув натижасида гидратланган сувдан бошқа эритувчиларда сольватланган ҳолатларни инобатга олмади. Кимё соҳасида тўпланган амалий маълумотлар (айниқса, сувдан бошқа эритувчилар билан олиб борилган тажрибалар) натижасида, С. Аррениус назариясининг қатор камчиликлари рўёбга чиқа бошлади. Улардан бири, бу назария сувли эритмалар учун маълум даражада аҳамиятга эга бўлса ҳам, сувдан бошқа эритувчилар қўлланган эритмаларда содир бўладиган кўпчилик ҳодисаларни тушунтира олмади. Шу билан бирга, органик эритувчиларда кислота молекулалари диссоциланмасдан, аксинча, ассоциланган бўлса ҳам, кислоталарга хос бўлган баъзи ҳодисалар, масалан, индикаторлар рангини ўзгартириши қайтар табиатга эга эканлиги, сувли эритмаларда H^+ ва OH^- ионлари таъсирида кузатиладиган каталитик жараён сувдан бошқа эритувчи шароитда ҳам кузатилади. Бундан ташқари, кўпчилик реакциялар Аррениус назарияси доирасига кирмайди. Масалан, қуйидаги реакция:

$$CH_3COOH+NH_3 \rightleftarrows CH_3COONH_4$$

сувсиз шароитда содир бўлса ҳам кислота-асос орасидаги реакцияга типик мисол бўла олади. Ёки $CH_3NH_2+HCl \rightleftarrows [CH_3NH_3]Cl$ $HCl_{(г)}+NH_{3(г)} \rightleftarrows NH_4Cl$ реакцияларда H^+ ёки OH^- ионлари бўлмаса ҳам, бу жараёнлар типик кислота ва асослар орасидаги реакциялардир.

Аррениус назарияси кислота-асос назариясининг хусусий ҳоли бўлиб, фақат сувдаги эритмаларда бўладиган жараёнларнигина тушунтира олади.

IX.16.2. Сольво-система назарияси

Кэди ва Франклин сувсиз эритмалар (масалан, суюқ аммиакда кузатиладиган жараёнлар)ни ўрганиш натижа-

сида **сольвент** назариясини яратдилар. Бу назариянинг моҳияти қуйидагича: кислота ва асосларни сув, аммиак, водород сульфид каби типик моддаларнинг хосилалари деб қаралади, **кислота** типик модда (масалан, HOH) таркибидаги водород атоми металлмас ёки электрманфий радикалга алмашган маҳсулот деб танилиши мумкин, масалан, $HONO_2$, HNO_3, HOCl лар. **Асос** эса, типик модда таркибидаги водород атоми электрмусбат заррача ёки металлар билан алмашиш натижасида ҳосил бўлган моддалар, масалан: KOH, KNH_2, KHS ва бошқалар.

Бу назарияни расмий хусусиятга эга деб қараш керак, чунки турли сольвосистемаларнинг орасидаги ўхшашликнинг физикавий асосларини аниқлашга имкон бермайди. Бу назария ўз вақтида амалда ишлатиладиган кўпчилик эритувчилар (масалан, сувсиз эритмалар, айниқса, суюқ ҳолдаги аммиак)даги жараёнларни тушунтираолса ҳам, кейинчалик аниқланган ҳодисаларни ўз тушунтираолиш доирасига қамраб ола олмади.

Кимё тарихида пайдо бўлган охирги икки назария ўз доираларидан чиқаолмади, чунки улардан бири кислота H^+ ионини ажратадиган модда бўлиши керак деса, иккинчиси H^+ ионини тутган модда кислота бўлади деб таъкидлади.

IX.16.3. Кислота ва асосларнинг кимёвий назарияси

А. Пфейфер ва Вернер назарияларида биринчи марта кислота ва асосларнинг эритувчи молекулалари билан реакцияга киришишига аҳамият берилди. Масалан, аммиакнинг асослик хоссалари унинг сув молекуласи билан реакцияси натижасида рўёбга чиқади:

$$NH_3+HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Бу схема ҳозир ҳам биз учун ўз аҳамиятини сақлаб қолган. Янги назария ангидро ва акво-асослар системасини ишлаб чиқди. Аммиак ангидро-асос бўлса, NH_4OH эса аквоасос бўлади. Вернер ғоясига биноан сувли эритмада асослик хосса, масалан, KOH га эмас, $KOH \cdot H_2O$ ёки $KOH_2^+ \cdot OH^-$ га тааллуқли, ангидро-кислота эса HCl га эмас, аквокислота $HCl \cdot H_2O$ га тегишли, чунки унинг диссоциланиши $HCl \cdot H_2O \rightleftarrows HClOH^- + H^+$ схемаси бўйича содир бўлади. Бу назариянинг ижобий ютуғи — унда кислота ва асосларнинг диссоциланишида эритувчи молекула-

си иштирок этишига аҳамият берганлигидадир. Лекин бунда эриган модданинг эритувчи молекуласи билан бирлашиши натижасида кислоталик ва асослик хосса намоён бўлиши жуда ҳам тўғри ғоя эмас, бундай жараён асосида H^+ (ва OH^-) эритмада ҳосил бўлмайди, ҳақиқатда эритмада H^+ ионининг гидратланган ҳолатигина мавжуд.

Б. Ганчнинг **кимёвий назариясида** кислота асослар хоссалари намоён бўлишида кузатиладиган кимёвий жараёнга катта аҳамият берилади. Ганч фикрича кислота ўз хоссасини қуйидаги схема бўйича таъсирлашув натижасида намоён қилади:

$$HCl+H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Бу назариянинг олдинги назариядан фарқи — бу жараёнда кислотанинг эритувчи молекуласи билан реакцияси протон билан сув молекуласи орасидаги жараён эканлигини кўрсатишдадир.

Ганч биринчи марта кислотали хосса кислотанинг ўзига эмас, протоннинг сув молекуласи билан бирикиш маҳсулотига тегишли эканлигини таъкидлайди.

IX.16.4. Протолитик назария

1923 йилда Бренстед ва Лоури кислота ва асосларнинг протолитик назариясини ишлаб чиқдилар. Бу назарияга биноан, кимёвий реакция натижасида ўзидаги **водород катионини берадиган модда кислота, протонни бириктириб оладиган модда эса асосдир.** Бу назария бўйича протон акцептори асос, протон донори эса кислота бўлиши керак. Кимёвий жараён давомида кислота протонни чиқаради ва ўзи асосга айланади. Бу назария бўйича кислоталар уч турга бўлинган:

а) нейтрал ҳолдаги кислоталар — HCl, HNO_3, H_2SO_4 лар (сувли шароитда);

б) анион ҳолдаги кислоталар — HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ лар (сувли эритмада):

в) мусбат зарядланган (катион ҳолдаги) кислоталар — H_3O^+, NH^+_4 ва бошқалар.

Модданинг кислоталик хоссаси унинг асос билан, асослик хоссаси эса унинг кислота билан реакцияга киришиши жараёнида намоён бўлади. Масалан:

$$\underset{K_1}{HCl}+\underset{A_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{K_2}{H_3O^+}+\underset{A_2}{Cl^-}$$

Бу жараёнда биринчи асос (A_1) иккинчи кислота (K_2) га айланади. Худди шу тарзда бошқа жараёнларни ҳам келтириш мумкин:

$$\underset{K_1}{H_2O}+\underset{A_1}{NH_3} \rightleftarrows \underset{K_2}{NH_4^+}+\underset{A_2}{OH^-}$$

$$\underset{K_1}{CH_3COOH}+\underset{A_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{K_2}{H_3O^+}+\underset{A_2}{CH_3COO^-}$$

Сув молекуласи асос билан реакцияга киришганда кислоталик хоссага эга бўлса, кучли кислота билан реакцияга киришганда асослик хоссага эга бўлади, яъни амфотер хоссага эга бўлади.

Сирка кислота (сувда) кучлироқ кислота билан реакция натижасида асослик хоссага эга бўлади:

$$\underset{K_1}{HNO_3}+\underset{A_1}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{K_2}{CH_3COOH_2^+}+\underset{A_2}{NO_3^-}$$

Бу реакцияда кислота вазифасини бажарган HNO_3 ўзидан кучлироқ кислота билан бошқа реакция натижасида асос вазифасини ўтайди:

$$\underset{K_1}{HClO_4}+\underset{A_1}{HNO_3} \rightleftarrows \underset{K_2}{H_2NO_3^+}+\underset{A_2}{ClO_4^-}$$

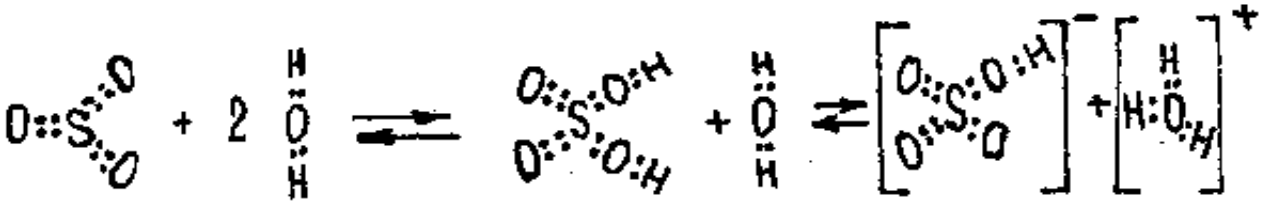
Сувли шароитда нейтрал бўлган мочевина суюқ аммиакда кислота, сувсиз сирка кислотада эса асос вазифасини бажаради.

Протон бириктирадиган моддалар (аминлар, асослар, суюқ аммиак, органик эритувчилар)ни п р о т о ф и л моддалар, протон берадиган моддаларни (кислоталар, эритувчилар)ни п р о т о г е н л а р дейилади.

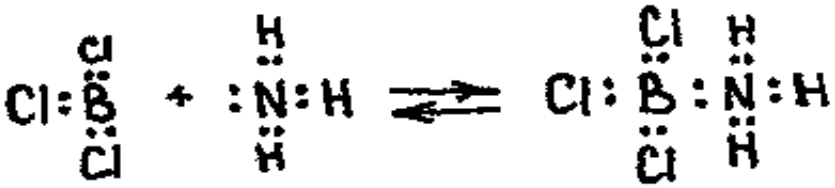
Бу протолитик назария кислота ва асослар орасидаги муносабатни тўлароқ тушунтиришга яроқли бўлди.

IX.16.5. Кислота ва асосларнинг электрон назариялари

А. Льюиснинг электрон назарияси асосида кислота молекуласида водород атоми бўлиши шарт эмас деган фикр ётади. Бу назарияга биноан, электрон жуфт донори бўладиган модда асос, кислота эса электронлар акцептори вазифасини бажаради. Умуман олганда, кислота билан асос орасидаги муносабат донор-акцептор боғланиш натижасидир. Бундай жараёнда молекула таркибида протон бор ёки йўқлиги шарт эмас. Масалан, SO_3 билан сув молекуласи орасидаги реакция тенгламасини кўриб чиқайлик:



Бу схемада SO_3 кислота (электрон жуфт акцептори), H_2O эса асос (электрон жуфт донори). Ёки бошқа мисолни кўрайлик:



Бу ҳолда, BCl_3 — кислота, NH_3 эса асос вазифасини ўтайди. Келтирилган мисоллардан бу назария бўйича кўпчилик бирикиш реакциялари кислота билан асослар орасидаги жараёнга эквивалент эканлиги кўзга ташланади. Қуйидаги мисол таркибида водород иони бўлмаган модда ҳам кислота вазифасини бажаришини кўрсатади:

$$(CH_3)_2NH+CH_3J=(CH_3)_3NH^++J^-$$

Льюис бундай ноаниқликларни бартараф этиш мақсадида кислоталарда қуйидаги хусусиятлар бўлиши лозимлигини таъкидлайди:

1) кислота ва асослар орасидаги реакция қисқа вақт давомида содир бўлди;

2) бундай жараёнда индикаторлар ранги ўзгаради;

3) кислоталар шакар инверсияси, мураккаб эфирларнинг гидролизида катализаторлик вазифасини бажаради;

4) кучли кислоталар (масалан, H_2SO_4, HCl ва бошқалар) кучсиз кислоталар (масалан, сирка кислота)ни сиқиб чиқаради.

Б. М. И. Усановичнинг апротон кислоталар назарияси

Бренстед ва Льюис назарияларидаги юзаки қарамақаршилик (протон назарияси ва электрон жуфтининг донор-акцепторлиги) М. И. Усанович (1939) назариясида бартараф этилади. Унга биноан, туз ҳосил қилишга олиб келувчи ҳар қандай жараён кислота билан асос орасидаги ўзаро таъсирлашув натижасидир. М. И. Усанович фикрича ўзидан катион (хусусан, протон) бера оладиган ёки ўзига анион (хусусан, электрон)лар қабул қила оладиган моддаларни кислота деб атамоқ керак. Демак,

Усанович фикрича: ўзига катион бириктирувчи заррача кислота, ўзига анион бириктирувчи заррача эса — асосдир. Қуйидаги типик оксидланиш-қайтарилиш реакцияси кислота-асос орасидаги реакцияга мисол бўлади:

$$2Na+Cl_2=2Na^++2Cl^-$$
$$A_1 \quad K_1 \quad K_2 \quad A_2$$

Бунда: Na асос (электрон беради), Cl_2 эса кислота (ўзига электрон бириктиради). Усанович назарияси протон (Бренстед) ва электрон (Льюис) назарияларини умумлаштирса ҳам, ўзининг тушунтириш доирасига туз ҳосил қилиш ва оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини ҳам қамраб олади, лекин унинг жуда ҳам кенг миқёсни ўз доирасига олиши натижасида ниҳоятда чегарасиз бўлиб қолиши бу назария тарафдорлари сонини кескин камайтирди.

IX.16.6. «Қаттиқ» ва «юмшоқ» кислота ва асослар назарияси

Р. Пирсон Усанович назариясини ривожлантирувчи «юмшоқ» ва «қаттиқ» кислота ва асослар назариясини ишлаб чиқди. Унга биноан, «қаттиқ» кислоталар — қийин қутбланадиган акцептор хоссасига эга, электрманфийлиги юқори, қийин қайтариладиган заррачалар бўлиб, уларнинг электронларга тўлмаган ташқи валент қобиқлари нисбатан паст энергияга эга бўлади. «Юмшоқ» кислоталарда бу хусусиятлар тескари.

«Қаттиқ» асослар — қутбланиши осон бўлган донор хоссага эга нисбий электрманфийлиги юқори, қийин оксидланадиган, электронлар билан тўлган валент қобиқ энергиялари кичик заррачалардир; «юмшоқ» асослар учун мазкур хоссалар тескари тавсифга эга.

Энг «қаттиқ» кислота — H^+, энг «юмшоқ» кислота эса — CH_3Hg^+; энг «қаттиқ» асос — F^- ва OH^- энг «юмшоқ» асос — H^- ва I^- бўлади.

Бу назариянинг ташқи расмий хусусиятлари асоси шундаки, табиатлари бир хил бўлган («қаттиқ-қаттиқ» ёки «юмшоқ-юмшоқ») кислота ва асослар орасидаги муносабатларнинг мойиллиги қарама-қарши табиатли моддалар орасидаги муносабатларга нисбатан афзалроқ бўлади.

Кислота ва асослар орасида содир бўладиган таъсирлашиш натижасида асосларнинг H^+ ва CH_3Hg^+ лар билан, кислоталарнинг F^- ва I^- билан ҳосил қилган комплекса-

рининг барқарорлигини таққослаш ва унинг натижасида қуйидаги жадвалда келтирилган кислота ва асослар гуруҳлари топилган.

Кислота ва асослар гуруҳлари

«Қаттиқ»	«Оралиқ»	«Юмшоқ»
кислоталар		
H^+, Li^+, Na^+, K^+	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},	CH_3Hg^+, Cu^+, Ag^+, Hg^+,
Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+},	Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}	Au^+, Hg^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, BH_3,
Sr^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}	Rh^{3+}, $B(CH_3)_3$, SO_2,	$Ga(CH_3)_3$, RSe^+, RTe^+,
Cr^{3+}, La^{3+}, Si^{4+}		
Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+},	NO^+, R_3C^+, $C_6H_5^-$	J^+, Br^+, RO^+, J_2, Br_2, ICN
BF_3, $AlCl_3$, AlH_3,		карбенлар, тринитробен-
RCO^-, CO_2, HHal		зол, хинонлар
асослар		
H_2O, OH^-, CH_3COO^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-	H^-, I^-, CN^-, CO, R_3P,
ROH, RO^-, R_2O, NH_3	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-	$(RO)_3P$, R_3As, R_2S, SCN^-
RNH_2, N_2H_4, F^-, SO_4^{2-}		RSH, $S_2O_3^{2-}$, R, C_2H_4,
Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-},		C_6H_6
PO_4^{3-},		

К. Б. Яцимирский кислота ва асосларни «қаттиқ» ва «юмшоқ» турга бўлиш мақсадида миқдорий аниқлаш имкониятини берувчи математик муносабатни таклиф этди.

Бу муносабат асосида қуйидаги ғоя ётади: биронта асоснинг «қаттиқлик» кўрсаткичи сифатида айни асоснинг H^+ ва CH_3Hg^+ билан реакциясининг мувозанат константаларининг манфий логарифмлар қийматлари (pK) орасидаги айирма $\Delta pK_a = pK_{H^+} - pK_{CH_3Hg^+}$ олинади. Худди шундай тарзда кислота «қаттиқлиги»нинг кўрсаткичи сифатида $\Delta pK_k = 1/2pK_{OH^-} - pK_{Cl^-} - 2$ тенглик таклиф этилади. Бунда pK_a ва pK_k катталикларнинг индексларидаги *а* ва *к* лар асос ва кислоталарга тегишли белги, pK_{OH^-} ва pK_{Cl^-} лар $Me^{n+}OH^-$ ва $MeCl^{n-1}$ заррачаларнинг турғунлик константаларининг манфий логарифмлари (кўрсаткичлари).

Қуйидаги жадвалда баъзи кислота ва асосларнинг «қаттиқлик» кўрсаткичи келтирилган.

К. Б. Яцимирский бўйича баъзи кислота ва асосларнинг «қаттиқлик» кўрсаткичи

Кислоталар				Асослар			
Заррача	$\Delta pK_к$	Заррача	$\Delta pK_к$	Заррача	$\Delta pK_а$	Заррача	$\Delta pK_а$
H^+	9,0	Ni^{2+}	0,2	OH^-	6,3	SO_4^{2-}	0,5
Zr^{4+}	4,9	Zn^{2+}	0,2	$C_6H_5NH_2$	2,0	H_2O	0,0
Cr^{3+}	3,8	Pb^{2+}	—0,3	NH_3	1,8	CN^-	—4,9
Fe^{3+}	2,7	Co^{2+}	—1,0	F^-	1,7	S^{2-}	—8,4
In^{3+}	1,2	CH_3Hg^+	—2,8	NO_3^-	0,9	Cl^-	—9,3
Cu^{2+}	1,0	Ag^+	—3,5	CH_3COO^-	0,8	Br^-	—13,7
Fe^{2+}	0,6	Hg^{2+}	—4,0	C_5H_5N	0,5	I^-	—18,7

Бу жадвалдаги қийматлар фақат сувдаги эритмалар учун тааллуқли. Бошқа эритувчилар учун тегишли заррачаларнинг турғунлик константаси ва заррачаларнинг протонга мойиллиги ҳақидаги маълумотлар жуда кам, шундай бўлса ҳам кислота ва асослар қаттиқлик кўрсаткичи келтирилган қийматлар кетма-кетлиги сақланиб қолиши мумкин. Қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар назариясининг камчиликлари Усанович назариясидаги камчиликлардан халос, бу назария асосида кислота ва асослик табиатини моддалар орасида заррача бериш ёки қабул қилиш асосида эмас, моддалар орасидаги оддий жараёнларга таяниб тушунтириш имкониятига эга бўламиз.

Пирсон назариясининг асослари танлаб (специфик) таъсирлашишни ҳисобга олишда, рақобатли жараёнларнинг ўзига хослигини таҳлил этишда, маҳсулдорлиги яхши бўлган экстракция жараёнларини танлашда ва заҳарли моддаларга қарши воситалар излашда, доривор моддаларни танлашда, металл ионларининг биологик ва геологик жараёнларда моддалар билан боғланиш турларининг афзаллигини тушунтиришда қўлланмоқда.

Савол ва топшириқлар

1. 100 мл сувда 0,305 г модда эритилган. Бу эритманинг осмотик босими 0°С да $2 \cdot 10^4$ Па га тенг (101,325 кПа=760 мм симоб устуни). Эриган модданинг молекуляр массасини толинг.

2. С. Аррениус назариясини тушунтиринг. В. А. Кистяковский ва И. А. Каблуков қандай йўл билан диссоциланиш механизмини тушунтира олдилар? Диссоциланиш учун керакли энергия қаёқдан олинади?

3. «Электролит сувда эриганида системанинг энтропияси камаяди» деган иборани қандай изоҳлаш керак?

4. 1 литр эритмада 4 г натрий гидроксид бор. Унинг молярлигини топинг ва эритма pH ини ҳисобланг.

5. 0,1 моляр сирка кислота эритмаси учун pH ни ҳисобланг ($K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

6. Гидролиз даражаси нималарга боғлиқ? Бизга 0,1 М натрий цианид ва 0,1 М натрий ацетат берилган. Улардан қайси бирида гидролиз кучлироқ содир бўлади?

7. Таркибида 2,34 г олтингугурт ва 63 г CS_2 бўлган эритма 44,77°С да қайнайди. Агар CS_2 учун К=2,34° бўлса, олтингугуртнинг молекуляр массаси топилсин (CS_2 нинг ўзи 46,3°С да қайнайди).

8. 2 литр сувда 6 г сирка кислота эриган. Бу эритманинг моляр ва моляль концентрацияларини топинг.

9. Тоза сувга қаттиқ модда ҳолатидаги мис сульфат ва озгина лакмус солинган. Сувнинг ранги қандай тусга киради? Системанинг энтропияси ошадими ёки камаядими?

X БОБ

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

X.1. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари

Қуйидаги реакция тенгламаларида қатнашаётган моддаларнинг кўпчилигида (калий ионидан ташқари) атомларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради:

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl, \quad 2HgO \xrightarrow{t^\circ} 2Hg + O_2$$

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$$

Реакцияда иштирок этаётган элементларнинг оксидланиш даражалари ўзгарса, бундай реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари жумласига киради. Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларида электронлар бир атомдан иккинчи атомга батамом кўчиб ўтиши ёки бир атомнинг электрон булути зичлиги камайиб, иккинчи атомники ортиши мумкин. Масалан, натрий билан хлор ўзаро таъсирлашганда натрий атоми электрон йўқотади, хлор ато-

ми электрон қабул қилади, яъни 1 электрон натрий атомидан хлор атомига батамом кўчиб ўтади. Водород хлор билан реакцияга киришганида водород атомининг электрон булути зичлиги камаяди, хлор атоминики эса ортади. Лекин шартли равишда, бу ерда ҳам «водород электрон беради», «хлор электрон қабул қилади» дейиш мумкин. Шундай қилиб бирор атом (молекула ёки ион) ўзидан электрон йўқотса, бу оксидланиш, электрон қабул қилса, қайтарилиш жараёни деб аталади:

$$CuO+H_2 \rightarrow Cu+H_2O$$

Бу реакцияда водород оксидланди, мис эса қайтарилди, яъни водороднинг иккала атоми ўзидан иккита электрон берди, мис атоми бу икки электронни ўзига қабул қилди:

$$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$$

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

Ўзидан электрон берган атом, молекула ёки ион — қайтарувчи, ўзига электрон қабул қилган заррача эса оксидловчи деб аталади. Айни мисолда водород қайтарувчи, мис иони эса оксидловчидир.

Оксидланиш ва қайтарилиш жараёни бир вақтда содир бўлади; масалан, водород оксидланаётган вақтда мис иони қайтарилади. Шундай реакцияларда, электрон назариясига биноан, оксидловчи модда таркибидаги заррачаларнинг бири ёки бирнечтаси ўзига тегишли миқдорда электронлар бириктириб олади, қайтарувчи эса ўзидаги электронлардан битта ёки бирнечтасини оксидловчига беради. Яъни **оксидланиш — электрон йўқотиш, қайтарилиш эса электрон бириктириб олиш** жараёнидир.

Д. И. Менделеев даврий системасидаги элементларнинг оксидловчи ва қайтарувчи хоссалари даврий равишда ўзгаради. Масалан, ишқорий металлар қайтарувчи, галогенлар оксидловчилар жумласига киради.

X.2. Оксидланиш даражаси

Оксидланиш қайтарилиш реакцияларини талқин қилишда «оксидланиш даражаси» тушунчаси ишлатилади.

Айни бирикма батамом ионли тузилишга эга деб фараз қилинганда унинг таркибидаги бирор элементнинг шартли заряди унинг оксидланиш даражаси деб аталади.

Элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлашда доим кислороднинг оксидланиш даражасини — 2, водороднинкини +1 деб қабул қилинади. Металл ионларининг оксидланиш даражаси уларнинг зарядига тенг деб олинади. Масалан, H_2O да водороднинг оксидланиш даражаси +1, кислородники —2 дир. KI да калийники +1, йодники —1 дир.

Эркин элементларнинг оксидланиш даражаси 0 га тенг деб қабул қилинган. Мураккаб модда таркибидаги бирор элементнинг оксидланиш даражасини аниқлаш учун ҳар қандай молекула таркибида бўлган барча атомларнинг оксидланиш даражалари йиғиндиси нолга тенглигини ёдда тутиш зарур. Масалан, хромат кислота (H_2CrO_4) таркибидаги хром атомининг оксидланиш даражасини аниқлаш керак. Бунинг учун водороднинг оксидланиш даражасини +1 ва кислородникини —2 деб олиб, хромнинг оксидланиш даражаси «х» ни қуйидаги тенглама асосида топамиз:

$(+1)\cdot 2+x+(-2)\cdot 4=0$ бундан, $x=+6$ келиб чиқади.

Шу йўл билан H_2SO_4 да S нинг оксидланиш даражаси ҳам +6, $KMnO_4$ да марганецники +7 га тенглигини аниқлаш мумкин.

Атомларнинг оксидланиш даражалари +, —, 0 бўлиши мумкин. C_2H_2 да С нинг оксидланиш даражаси —1 га, $K_4[Ni(CN)_6]$ да Ni нинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Кўпчилик ҳолларда молекула таркибидаги атомларнинг оксидланиш даражаси уларнинг валентликларига, яъни айни элемент ҳосил қиладиган ҳақиқий боғланишлар сонига тенг бўлмайди. Органик бирикмаларда углероднинг валентлиги 4 га тенг, лекин углероднинг оксидланиш даражаси турли бирикмаларда турличадир. Масалан, CH_4 да углероднинг оксидланиш даражаси —4 га, CO_2 да +4 га, HCHO да нолга, HCOOH да +2 га, C_2H_4 да —2 га тенгдир. Бунинг сабаби шундаки, «оксидланиш даражаси» — бу расмий тушунча: бунда қутбли ва ковалент боғли бирикмалар ҳам ион бирикма деб қаралади, у ҳақиқий боғланишни акс эттирмайди. Лекин шунга қарамай, бу тушунча кимёда кўп масалаларни ҳал этишда ёрдам беради. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари натижасида оксидловчининг оксидланиш даражаси (мусбат қиймат катталиги) камаяди, аксинча, қайтарувчининг оксидланиш даражаси ортади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини тушунтиришда, албатта, бу атом (ёки ион) оксидловчи, бу атом (ёки ион) қайтарувчи эканлигини аниқ кўрсатиш талаб қилинади.

Кўпинча бирикма таркибига қараб, қайси модда қайтарувчи, қайси модда оксидловчи эканлиги ҳақида фикр юритамиз. Масалан, олтингугуртнинг бир неча бирикмалари SO_2, SO_3, S, H_2S ни қараб чиқайлик. SO_3 да олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +6 га тенг. У фақат оксидловчи бўлиши мумкин, чунки унинг оксидланиш даражаси +6 дан ортиқ бўла олмайди. H_2S да олтингугуртнинг оксидланиш даражаси —2 га тенг. Бинобарин, таркибида S^{-2} бор бўлган моддалар фақат қайтарувчи вазифасини бажаради. Энди S ва SO_2 га келсак, улар билан реакцияга киришаётган бошқа моддаларнинг табиатига қараб, улар ё оксидловчи, ё қайтарувчи бўлиши мумкин.

X.3. Валентлик

Валентлик тушунчаси кимёнинг муҳим тушунчаларидан бири ҳисобланади. Валентлик — кимёвий элемент атомининг бошқа атомларни ўзига бириктира олиш ёки алмашина олиш хоссаси бўлиб, фанга 1852 йилда Э. Франкленд томонидан киритилган. Унинг таърифи қуйидагича:

айни элемент атоми бошқа элемент атомларининг нечтасини бириктира ёки нечтаси билан алмашина олса, ўша сон айни элементнинг валентлигини кўрсатади.

Бу таъриф маълум даражада шартли таъриф ҳисобланади, чунки у валентликнинг том маъносини ечиб бера олмайди.

Атом орбиталлар (валент боғланишлар) назарияси валентликни қуйидагича таърифлайди; **валентлик — айни элемент атомининг ковалент боғланишлар ҳосил қила олиш хоссасидир,** яъни **айни элемент атоми бошқа элемент атоми билан нечта ковалент боғланиш ҳосил қилса, ана шу сон унинг валентлиги ҳисобланади,** бошқача айтганда, **валентлик — молекуладаги атомларни бир-бири билан боғловчи электрон жуфтлар сонига тенг,** бунда электрон жуфтларнинг қай тарзда келиб чиққанлиги аҳамиятга эга эмас.

Элемент валентлигининг сон қиймати ўша элемент Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасида қайси ўринда турганлигига боғлиқ. Кўпчилик ҳолларда элементнинг валентлиги ўша элемент даврий системада жойлашган гуруҳ номерига тенг бўлади.

Бу қоида истисноларга ҳам эга. Масалан, азот ва фосфорнинг энг юқори валентлиги нечага тенг деган саволни ечайлик.

Фосфор PCl_5 да бешга тенг юқори валентликни намоён қилади. Унинг даврий жадвалдаги гуруҳ номери ҳам бешга тенг. Фосфор атомининг ташқи (учинчи) энергетик қобиғида иккита *s*-, учта тоқ p-электрон ва бўш *d*-орбитали мавжуд. Фосфор атоми ғалаёнланганида унинг жуфтланган иккита *s*-электронларидан бири 3*d*-орбиталга ўтади, бу икки ҳолатни қуйидагича тавсирлаймиз:

$z=15$ P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$ (ғалаёнланмасдан аввал)

$z=15$ P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$ (ғалаёнланган ҳолат).

Демак, фосфор атоми ғалаёнланганида унинг атомида 5 та тоқ электрон мавжуд бўлади, бинобарин, фосфорнинг юқори валентлиги 5 га тенг бўла олади.

Азот $z=7$ N $1s^2 2s^2 2p^3$, унинг

учун PCl_5 га ўхшаш бирикма ҳосил қилинган эмас, чунки азот атомида фақат учта тоқ электрон бор, жуфтлашган *s*-электронларни бир-биридан ажратиш учун катта энергия керак, чунки азот атомининг ташқи (энг охирги) энергетик қобиғида бўш орбиталлар йўқ.

Азот бу нуқтаи назардан қараганда уч валентлик эканлиги яққол кўриниб туради.

«Азотнинг юқори валентлиги нечага тенг» деган саволга жавоб бериш учун аммоний иони NH^+_4 нинг ҳосил бўлиш схемасидан (194-бет) кўринадики, азот атомининг учта тоқ электрони билан учта водород атомининг биттадан, жаъми учта электрони учта ковалент боғланиш ҳосил қилган; тўртинчи ковалент боғланиш донор-акцептор механизмига мувофиқ ҳосил бўлади; бунда аммиак молекуласидаги азот атоми (донор) ўзининг тақсимланмаган электрон жуфтини водород иони (акцептор) га беради, H^+ ион ўзининг бўш s-орбиталига бир жуфт электронни қабул қилади. Бундан кўрамизки, азотнинг юқори валент-лиги 4 дан ортиқ бўлаолмайди. Кислород сувда икки валентли, лекин гидроксоний ионида кислороднинг валент-лиги учга тенг. Буни тушуниш қийин эмас:

$$\underset{\text{сув}}{H_2O} + \underset{\text{водород иони}}{H^+} \rightarrow \underset{\text{гидроксоний иони}}{H_3O^+}$$

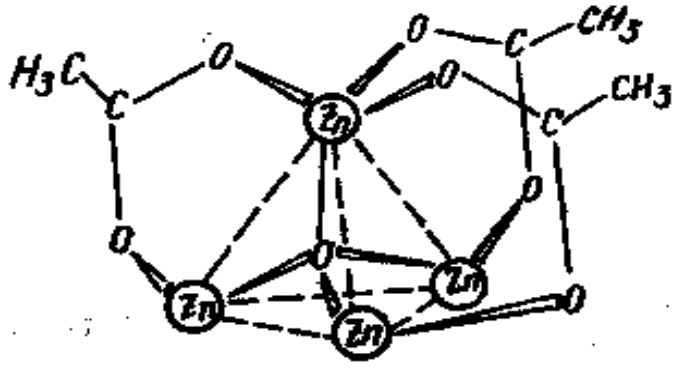
Бу реакцияни қуйидаги схема тарзида ёзайлик:



Бериллий ва рух оксиацетатлари — $Me_4O(CH_3COO)_6$ да ва бериллий оксинитрати — $Be_4O(NO_3)_6$ молекулаларида кислород атомининг валентлиги тўртга тенг (X. 1-расм). Бу молекулаларда Be^{+2} ва Zn^{+2} атомлари тетраэдр чўққиларида, улар билан бириккан лигандларнинг кислороди эса металл атрофида, иккита металл атомини бирлаштирувчи «кўприк» ҳолида жойлашган. Бу бирикмаларда ацетат ва нитрат ионлари иккита кислород атоми ҳисобига

$$\left[CH_3-C\begin{matrix}:O\\:O\end{matrix}\right]^- \text{ ва } \left[O=N\begin{matrix}:O\\:O\end{matrix}\right]^-$$

кўринишида иккита металл атомлари билан бирикишда қатнашган.



X.1-расм. Кислороднинг тўрт валентли бирикма ҳосил қилишини акс эттирувчи $Zn_4O(CH_3COO)_6$ молекуласининг чала структураси.

Музнинг кристалл панжарасида худди шундай вазиятда ҳар бир сув молекуласидаги кислород атоми тўртта водород атомларидан таркиб топган тетраэдр марказига жойлашади. Углерод(II)-оксидда донор-акцептор боғланишни ҳам ҳисобга олганда углерод ва кислород атоми уч валентли, рух сульфиди — ZnS да ҳар бир рух атоми тўртта олтингугурт атоми қуршовида, ҳар бир олтингугурт атоми тўртта рух атоми қуршовида бўлиши мазкур атомларнинг тўрт валентли бўлишини билдиради. Бу модданинг кристалл панжарасидаги олтингугурт атоми донор, рух атоми эса 4p-қобиқча ҳисобига акцептор вазифасини ўтайди.

Валент боғланишлар назариясига мувофиқ, кимёвий боғланишда валентликнинг намоён бўлишида фақат жуфтлашмаган электрон эмас, балки тақсимланмаган электрон жуфтлар ҳам, шунингдек ташқи электрон поғонанинг бўш (вакант) орбиталлари ҳам иштирок этади.

Бинобарин, валентликнинг сон қийматини ҳисоблашда: биринчидан, айни атомдаги барча тоқ электронлар сонини; иккинчидан, кимёвий боғланишда иштирок эта-

диган тақсимланмаган электрон жуфтлар сонини; ва учинчидан, кимёвий боғланишда иштирок этадиган бўш (вакант) орбиталлар сонини эътиборга олиш керак.

«Валентлик» тушунчасини талқин қилишда атом орбиталлар назарияси чегара эмас. Ҳозир «валентлик» билан бир қаторда — шартли валентлик — «оксидланиш даража», «координацион сон», «боғланиш тартиби» номли тушунчалар кенг қўлланилмоқда. «Валент боғланишлар» назарияси еча олмаган муаммолар молекуляр орбиталлар усули асосида ечилмоқда.

X.4. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турлари

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари 4 турга бўлинади: 1) **молекулалараро** (ёки **ионлараро**) реакциялар, 2) **бир молекуланинг (ёки бир ионнинг) ўзида** содир бўладиган ички оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари, 3) оксидловчи ва қайтарувчи вазифасини айни бир хил заррачаларнинг ўзи бажарадиган **диспропорцияланиш реакциялари,** 4) айни элементнинг турли оксидланиш даражасидаги атомлари бир хил оксидланиш даражасига ўтиши — **синпропорция реакциялари.**

Молекулалараро оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидловчи элемент бир модда таркибида, қайтарувчи элемент иккинчи моддада бўлади. Реакция жараёнида турли молекулалардаги элементларнинг оксидланиш даражаси бир вақтда ўзгаради. Масалан:

$$FeO+CO \rightarrow Fe+CO_2$$

реакцияда темирнинг оксидланиш даражаси пасаяди, углероднинг эса юқорилашади. Шуни таъкидлаш керакки, бундай реакцияларда валентлик тушунчаси эмас, фақат оксидланиш даражаси тўғрисидагина сўз бориши мумкин.

Молекулаларнинг ўзида содир бўладиган ички оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида айни молекула таркибидаги бошқа-бошқа элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради. Масалан:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl+3O_2\uparrow$$

Бу ерда: Cl^{+5} оксидловчи, O^{-2} эса қайтарувчидир. Диспропорцияланиш реакциясига

$$3H_2MnO_4 \rightarrow 2HMnO_4+MnO_2+2H_2O$$

мисол бўла олади. Бу ерда: оксидловчи ҳам Mn^{+6}, қайтарувчи ҳам Mn^{+6} дир. Реакциянинг моҳияти шундаки, Mn^{+6} билан Mn^{+6} ўзаро таъсирлашганда электронлар биридан иккинчисига ўтиб, бирининг оксидланиш даражаси ошади, иккинчисиники эса пасаяди.

Бир молекула таркибидаги оксидланиш даражаси турлича бўлган атомлар оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қатнашиб оксидланиш даражаси бир хил бўлган ҳолатга ўтиши мумкин. Бундай реакцияларни синпропорция реакциялари деб аталади. Масалан:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2 + 2H_20$$

бунда: NH^+_4 катионидаги азотнинг оксидланиш даражаси —3, NO_2^- анионидаги азотнинг оксидланиш даражаси +3 бўлиб, улар реакциядан кейин оксидланиш даражаси ноль бўлган азотга ўтади.

Шундай реакцияга мисол тариқасида $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O+2H_2O$ реакцияни келтириш мумкин.

Фтор, хлор, бром, йод, концентрланган нитрат ва сульфат кислота, H_2O_2, Na_2O_2, калий перманганат, калий бихромат, зар суви ва ҳоказолар лаборатория ва техникада энг кўп ишлатиладиган оксидловчи ҳисобланади.

Қайтарувчилар сифатида — водород, калий йодид, эркин металлар, углерод(II)-оксид, сульфит ангидрид, водород сульфид, натрий сульфит ва бошқалардан фойдаланилади.

X.5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси тенгламаларини тузиш

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини характерловчи тенгламалар тузишда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

1. Қайтарувчи модданинг атом ёки ионлари йўқотган электронларининг умумий сони оксидловчи модда қабул қилган электронларнинг умумий сонига тенгдир.

2. Реакцияда иштирок этган ҳар қайси элемент атомларининг сони тенгламанинг чап томонида қанча бўлса, ўнг томонида ҳам шунча бўлади, шу билан бирга тенгламанинг чап томонидаги зарядларнинг алгебраик йиғиндиси ўнг томондагиларникига тенг бўлиши керак.

3. Агар оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида O^{2-} ионлари ҳосил бўлса, у кислотали муҳитда водо-

род ионлари билан бирикиб сув молекуласига айланади, ишқорий ёки нейтрал эритмаларда эса гидроксид ионларни ҳосил қилади:

$$H_2O+O^{2-} \rightarrow 2HO^-$$

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламалари икки усулда тузилади. Биринчи усул — қайтарувчи йўқотган умумий электронлар сонини оксидловчи қабул қилган барча электронлар сони билан тенглаштириш усули бўлиб, буни «электрон баланс усули» дейилади. Иккинчи усул — «ион-электрон» (ёки ярим реакциялар) усулидир». Кейинги усулда, аввал, оксидланиш-қайтарилиш жараёнининг ҳар бири учун алоҳида-алоҳида ионли тенгламалар тузилади, сўнгра бу тенгламаларни мувофиқ коэффициентларга кўпайтирилади ва уларни бир-бирига қўшиб, йиғиндиси топилади.

А. *Электрон баланс усули.* 1. Аввало, оксидланиш даражаси ўзгарган элементларни аниқлаб оламиз. Масалан:

$$KMnO_4+FeSO_4+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+K_2SO_4+Fe_2(SO_4)_3+H_2O$$

реакциясида Mn нинг оксидланиш даражаси +7 дан +2 га қадар пасаяди, темирники +2 дан +3 га қадар кўтарилади.

2. Оксидланиш-қайтарилиш схемасини тузамиз: марганец қайтарилди, у ўзига 5 та электрон қўшиб олди; Fe^{2+} оксидланди, у ўзидан битта электрон берди:

$$Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$$

$$Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$$

Марганецнинг ҳар бир атоми 5 тадан электрон олди, темирнинг ҳар қайси атоми фақат биттадан электрон берганли туфайли баланс қилиш учун схемани қуйидагича кўчириб ёзамиз:

$Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}$	1	ёки 2 та ион олинса,
$Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$	5	ёки 10 та ион олиш керак.

3. Схемадаги оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг формулалари олдига топилган коэффициентларни қўямиз:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+5Fe_2(SO_4)_3+H_2O$$

4. Реакцияда иштирок этган бошқа бирикмалар учун коэффициентлар танлашда тенгламанинг ўнг ва чап томонини бир-бири билан таққосланади.

Энг охирги тенглама қуйидаги шаклда ёзилади:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+5Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$$

а. Агар бир модда молекуласида иккита элемент атоми қайтарувчи хоссаларини намоён қилса, баланс чиқаришда қайтарувчи таркибидаги барча атомлар йўқотган электронлар сонининг йиғиндиси ҳисобланади. Масалан:

$$As_2S_3+HNO_3+H_2SO+H_2O \rightarrow H_3AsO_4+H_2SO_4+NO$$

реакцияси учун қуйидагича схема тузиш керак:

$$\left.\begin{array}{l} 2As^{+3}-2\cdot 2\bar{e}\rightarrow 2As^{+5} \\ 3S^{-2}-3\cdot 8\bar{e}\rightarrow 3S^{+6} \end{array}\right\} 28\bar{e} \left|\begin{array}{l} 3 \\ 28 \end{array}\right. \qquad N^{+5}+3\bar{e}\rightarrow N^{+2} \quad 3\bar{e}$$

Демак As_2S_3 нинг учта молекуласи йўқотган 84 электронни HNO_3 нинг 28 та молекуласи қабул қилади, шунинг учун тенглама қуйидаги коэффициентларга эга бўлади:

$$3As_2S_3+28HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+9H_2SO_4+2NO$$

б. Агар бирор элемент оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида икки бирикма таркибида учраб, уларнинг бирида ўзининг оксидланиш даражасини ўзгартириб, иккинчисида ўзгартирмаса, схема тузишни оксидланиш даражасини ўзгартирган бирикмадан бошлаймиз, сўнгра, оксидланиш даражаси ўзгармаган бирикмалар молекулалари атомларининг сонини ҳисобга оламиз. Масалан:

$$Cu_2S+HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+H_2SO_4+NO+H_2O$$

реакцияси учун қуйидагича оксидланиш-қайтарилиш схемаларини тузиш керак:

$$\left.\begin{array}{l} 2Cu^{+1}-2\cdot 1\bar{e}\rightarrow Cu^{+2} \\ S^{-2}-8\bar{e}\rightarrow 3S^{+6} \end{array}\right\} 10\bar{e} \left|\begin{array}{l} 30 \end{array}\right| \begin{array}{l} 3 \\ 10 \end{array} \qquad N^{+5}+3\bar{e}\rightarrow N^{+2} \quad 3\bar{e}$$

Демак, 3 та Cu_2S молекуласи йўқотган 30 та электронни 10 та HNO_3 молекуласи қабул қилади ва 6 та мис атоми билан бириккан 12 та NO_3^- ни назарда тутсак, тенглама қуйидагича ёзилади:

$$3Cu_2S+22HNO_3=6Cu(NO_3)_2+3H_2SO_4+10NO+8H_2O$$

Б. ***Ион — электрон (ёки ярим реакциялар) усули.*** Бу усулдан фойдаланиш учун энг аввал реакция тенгламасининг схемасини ионли шаклда ёзиб олиш керак. Бунда оз диссоциланадиган ва чўкмага тушган моддалар ионлар шаклида ёзилмайди.

Масалан, KJ нинг кислотали муҳитда $K_2Cr_2O_7$ билан оксидланиш реакциясини кўриб чиқайлик.

Реакция схемаси:

$$KJ+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4 \rightarrow J_2+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+H_2O$$

Бу схемани ионли шаклда ёзайлик:

$$J^-+Cr_2O_7^{2-}+H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+H_2O+J_2$$

Бу реакцияда J^- қайтарувчи бўлиб, у оксидланади:

$$2J^- - 2e \rightarrow I_2$$

$Cr_2O_7^{2-}$ иони эса оксидловчидир, у қайтарилиб Cr^{3+} ионига айланади; бихромат иони таркибидаги 7 та кислород атоми 14 та H^+ иони билан бирикиб 7 молекула сув ҳосил қилади:

$$Cr_2O_7^{2-}+6e+14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$$

тенгламанинг чап қисмида ҳам, ўнг қисмида ҳам мусбат зарядлар йиғиндиси +6 га тенг (чап томонда —2—6+14=+6, ўнг томонда эса +3·2=+6).

Шу тариқа айрим-айрим ярим реакциялар ёзилганидан кейин улардан бирининг тагига иккинчисини ёзиб, баланс қилинади:

$$\begin{array}{l|l|l} 2J^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2 & 6 & 3 \\ Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & 2 & 1 \end{array}$$

Бундан кейин тенгламаларни топилган коэффициентларга кўпайтирилади ва бир-бирига қўшилади:

$$6J^- - 6\bar{e} \rightarrow 3I_2$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Шундай қилиб топилган оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламасини ионли кўринишидан унинг молекуляр ҳолатига ўтказиш қийин эмас:

$$6KI+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=3J_2+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O+4K_2SO_4$$

Кўпчилик ҳолларда, оксидловчи ёки қайтарувчи модда фақат муайян муҳитда реакцияга киришади; агар зарурий муҳит яратилмаса, реакция исталган йўналишда бормаслиги мумкин. Баъзан муҳитнинг pH қиймати ўзгарганда оксидланиш-қайтарилиш реакцияси ўз йўналишини ўзгартириб тескари йўналишда содир бўлади.

Масалан:

$$3I_2+3H_2O=HIO_3+5HI$$

реакцияси ишқорий муҳитда тез боради; агар бу реакция муҳити pH 1 га тенглаштирилса, реакция тескари йўналишда боради:

$$HIO_3+5HI \rightarrow 3I_2+3H_2O$$

Лабораторияда ишлаётганда кислотали муҳит ҳосил қилиш учун, асосан H_2SO_4 дан, ишқорий муҳит ҳосил қилишда NaOH ёки KOH дан фойдаланилади.

Калий перманганатнинг K_2SO_3 билан қайтарилишига муҳит таъсирини кўриб чиқамиз:

а) кислотали муҳитда реакция қуйидаги схемага мувофиқ боради;

$$KMnO_4+K_2SO_3+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+K_2SO_4+H_2O$$

Яъни кислотали муҳитда MnO_4^- иони Mn^{2+} ҳолигача қайтарилади, SO_3^{2-} аниони эса SO_4^{2-} ҳолигача оксидланади:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & 5 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$

тенглик аломатининг икки томонидаги бир хил заррачаларни қисқартирсак қисқа ионли тенгламага эга бўламиз:

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} = 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

Икки томондаги заррачалар зарядларининг йиғиндиси ўзаро тенглиги коэффициентлар тўғри танланганлигини билдиради. Натижада молекуляр тенгламага эга бўламиз:

$$2KMnO_4+5K_2SO_3+3H_2SO_4=2MnSO_4+6K_2SO_4+3H_2O$$

б) ишқорий муҳитда MnO_4^- иони Mn_4^{2-} ҳолигача қайтарилади:

$$KMnO_4+K_2SO_3+KOH \rightarrow K_2MnO_4+K_2SO_4+H_2O$$

оксидланиш даражаси ўзгарган заррачаларнинг электрон схемалар асосида ярим реакцияларини тузамиз:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-} & 2 \\ SO_3^{2-} + 2HO^- - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O & 1 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2HO^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

бу тенгламадаги коэффициентлар тўғри танланганлигини иккала томондаги зарядларнинг қиймати —6 га тенглигидан кўриш мумкин. Ишқорий шароитда SO_3^{2-} нинг SO_4^{2-} га ўтиш учун керак бўлган битта кислород атомини мазкур эритмада мўл миқдорда бўлган HO^- ионидан қуйидаги схемада келтирилган жараён натижасида олинади:

$$2HO^- \rightarrow H_2O+O^{2-}$$

Шундай жараённи юқорида келтирилган а) ҳолатда O^{2-} заррача эритувчи сув молекуласидан олинган эди. Охирги молекуляр тенглама:

$$2KMnO_4+K_2SO_4+2KOH=2K_2MnO_4+K_2SO_4+H_2O$$

кўринишга эга бўлади.

в) нейтрал муҳитда MnO_4^- иони MnO_2 гача қайтарилади:

$$KMnO_4+K_2SO_3+H_2O \rightarrow MnO_2+K_2SO_4+KOH$$

Бу жараённинг ярим реакция тенгламалари:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4HO^- & 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & 3 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 2MnO_2 + 8HO^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

Тенгламанинг чап томонида 7 молекула H_2O бор, ўнг томонида эса 8 та HO^- иони билан 6 та H_2O ва 2 та HO^- ионига айланишини ҳисобга олиб, қуйидаги қисқартирилган ионли тенгламани оламиз:

$$2MnO_4^-+H_2O+3SO_3^{2-}=2MnO_2+2HO^-+3SO_4^{2-}$$

Тўла молекуляр тенглама:

$$2KMnO_4+H_2O+3K_2SO_3=2MnO_2+2KOH+3K_2SO_4$$

B. *Молекуляр-ионли тенгламалар усули*

Баъзи кимёвий жараёнларда структур формуласи ноаниқ бўлган моддалар таркибидаги атомларнинг оксидланиш даражаси ҳам ноаниқ бўлади, масалан, фосфорнинг сульфидлари қуйидаги таркибга эга: P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 ва P_4S_{10}. Бу бирикмалардаги иккита бир хил элемент ўзаро ёки турли атомлар орасида боғланиш бўлишига қараб ҳар бир айтилган элементларнинг оксидланиш даражалари турли бирикмаларда бир хил бўлавермайди. Лекин, бу келтирилган моддаларнинг ҳаммаси кучли оксидловчилар таъсирида ўзларининг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмаларга (P^{+5} ва S^{+6} ҳолларга)ча оксидланишини билган ҳолда уларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламаларини тузиш қийин эмас:

1) P_4S_3 нинг нитрат кислотаси таъсирида H_3PO_4 ва H_2SO_4 га ўтиш реакциясида моддалар формулалари олдига қўйиладиган коэффициентларини танлаш учун фосфор сульфидининг оксидланишида нитрат кислота (суюқ эритмаси) ишлатилганда NO ҳосил бўлишини инобатга олиб қуйидаги реакция схемасини тузамиз:

$$\begin{array}{l|l} P_4S_3+28H_2O-8\bar{e}\rightarrow 4PO_4^{3-}+3SO_4^{2-}+56H^+ & 3 \\ NO_3^-+4H^++3\bar{e}\rightarrow NO+2H_2O & 38 \end{array}$$

$$3P_4S_3+84H_2O+38NO_3^-+152H^+=12PO_4^{3-}+9SO_4^{2-}+$$
$$+38NO+76H_2O+168H^+$$

Ихчамлаштирилгандан кейин:

$$3P_4S_3+8H_2O+38NO_3^-=12PO_4^{3-}+38NO+16H^++9SO_4^{2-}$$

Молекуляр тенгламаси:

$$3P_4S_3+8H_2O+38HNO_3=12H_3PO_4+9H_2SO_4+38NO$$

2) худди шундай тарзда P_4S_7 учун:

$$P_4S_7+HNO_3\rightarrow H_3PO_4+H_2SO_4+NO$$

жараёнининг ярим реакция тенгламалари:

$$P_4S_7 + 44H_2O - 62\bar{e} \rightarrow 4PO_4^{3-} + 7SO_4^{2-} + 88H^+ \quad | \; 3$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO + 2H_2O \quad | \; 62$$

$$3P_4S_7 + 132H_2O + 62NO_3^- + 248H^+ = 12PO_4^{3-} + 21SO_4^{2-} + 264H^+ + 62NO + 124H_2O$$

Икки томондаги сув молекулалари билан водород ионларини ихчамлаштириб:

$$3P_4S_7 + 8H_2O + 62NO_3^- = 12PO_4^{3-} + 21SO_4^{2-} + 16H^+ + 62NO$$

қисқартирилган ионли тенгламага эга бўламиз. Молекуляр тенглама эса:

$3P_4S_7 + 8H_2O + 62HNO_3 = 12H_3PO_4 + 21H_2SO_4 + 62NO$ бўлади.

Шу тарзда ўқувчиларга P_4S_{10} нинг концентрланган HNO_3 (унинг қайтарилиш маҳсулоти олдинги реакциялардаги каби эмас, балки NO_2 бўлишини ҳисобга олган ҳолда) ва суюлтирилган нитрат кислота иштирокида оксидланиш реакциялари учун коэффициентларни танлаганда қуйидаги охирги натижаларни келтириб чиқариш машқини бажаришни тавсия этамиз:

$$P_4S_{10} + 80HNO_3 = 4H_3PO_4 + 10H_2SO_4 + 80NO_2 + 24H_2O \text{ ва}$$
$$3P_4S_{10} + 8H_2O + 80HNO_3 = 12H_3PO_4 + 30H_2SO_4 + 80NO$$

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини тузишда реакция маҳсулотларининг таркибини ёзишда қулайлик туғдириш мақсадида фойдали бўлган, реакцияда муҳит таркибидаги заррачалар қатнашишини акс эттирувчи баъзи схемаларни келтирамиз (стрелка устидаги қавслар орасида муҳитни англатувчи H^+, HO^- белгилари келтирилган).

MnO_4^{--} нинг муҳит шароитига қараб қайтарилиш маҳсулотлари схемаси:

MnO_4^- (қизғиш-пушти рангли эритма) –
- $\xrightarrow{+5\bar{e}(H^+)} Mn^{2+}$ (эритма рангсизланади)
- $\xrightarrow{+3\bar{e}(\text{нейтрал})} MnO_2$ (қўнғир рангли чўкма)
- $\xrightarrow{+1\bar{e}(HO^-)} MnO_4^{2-}$ (яшил - зангори рангли эритма)

Кўпчилик ҳолларда $Cr_2O_7^{2-}$ кислотали шароитдагина оксидловчилик вазифасини ўтайди: $Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{+6\bar{e}(H^+)} 2Cr^{3+}$

(қовоқ рангли эритма яшил рангли эритмага ўтади). Аксинча, яшил рангли Cr^{3+} иони фақат ишқорий муҳитдагина сариқ рангли хромат ионига ўтишида учта электрон қабул қилади.

Водород пероксид молекуласидаги кислород атомининг оксидланиш даражаси -1 бўлгани сабабли бу модда ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи бўлиши мумкин:

$$H_2O_2 + \text{оксидловчи} \xrightarrow{[H^+]} O_2 + 2H^+$$

$$H_2O_2 + \text{қайтарувчи} \xrightarrow{[OH^-]} 2HO^-$$

диспропорцияланиши: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Ярим реакция тенгламаларини тузишда оксидловчи таркибидаги кислород атомини боғловчи воситалар сифатида қуйидаги ҳолатлар бўлиши мумкин:

а) кислотали шароитда $ЭО_n^{m-} + 2xH^+ \rightarrow ЭО_{(n-x)}^{(m-2x)} + xH_2O$

ёки

б) нейтрал шароитда $ЭО_n^{m-} + xH_2O \rightarrow ЭО_{(n-x)}^{(m-2x)} + 2xHO^-$

Қайтарувчи хоссага эга бўлган заррача оксидланиш жараёнида ўзига кислород атомини керакли миқдорда қуйидаги заррачалардан олади:

а) нейтрал муҳитда $ЭО_n^{m-} + xH_2O \rightarrow ЭО_{(n-x)}^{(m+2x)-} + 2xH^+$ ёки

б) ишқорий шароитда: $ЭО_n^{m-} + 2xHO^- \rightarrow ЭО_{(n-x)}^{(m+2x)-} + xH_2O$

Келтирилган маълумотлардан қуйидаги хулосалар келиб чиқади:

а) ярим реакциялар усулида оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламаларини тузишда оксидловчи ва қайтарувчининг оксидланиш даражаларини ҳисоблаш керак эмас;

б) эритмада содир бўлаётган оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг қисқа ионли тенгламасини тузиш мумкин, бу тенглама асосида ионларнинг қандай заррачаларга ўтганлигини, реакция амалга ошишида ёрдамчи моддалар табиати равшанлашади;

в) шундай тенгламаларда жараён бориш характерига муҳит шароитининг таъсири яққол кўринади.

Ярим реакция усули фақат эритмада (у гомоген ёки гетероген ҳолатда бўлиши мумкин) бўладиган жараёнлар билан чекланиб қолади, қаттиқ ёки газ ҳолдаги моддалар ўзаро шундай реакцияларда қатнашганда электрон-баланс

усулидан фойдаланиш мумкин, бу усул универсал усул ҳисобланади.

Юқорида кўриб ўтилган тенгламаларни акс эттирувчи реакциялар охиригача ўнг томонга борадиган ҳоллардагина тааллуқли, лекин ҳар қандай жараён охиригача бориши ёки бормаслиги айни системанинг ўзининг хусусиятидир. Ҳар қандай жараённинг юритувчи кучи — изобар-изотермик потенциали (Гиббс энергияси) камайиши биз учун аҳамиятлидир. Бу хусусиятнинг ўзгаришини аниқлаш воситаси — системани ташкил этадиган жараёнларнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали қиймати бўлади.

X.6. Электрокимёнинг асосий тушунчалари

X. 6.1. Металларнинг кучланиш қатори

Ҳар қандай нодир бўлмаган металл ўзидан кўра нодирроқ металлни ўша металл тузи таркибидан сиқиб чиқаради. Масалан, нодирмас металл — темир ўзидан кўра нодирроқ металл — мисни тузлари таркибидан сиқиб чиқаради:

$$Fe+CuSO_4 \rightarrow Cu+FeSO_4$$

Шунингдек, агар қўрғошин тузи эритмасига рух метали туширилса, қўрғошин рухга қараганда нодирроқ бўлгани учун рух қўрғошинни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради:

$$Pb(NO_3)_2+Zn \rightarrow Pb+Zn(NO_3)_2$$

Бу хоссага асосланиб, турли металларни Н. Н. Бекетовнинг қуйидаги қаторига жойлаш мумкин:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Ag, Hg, Au.

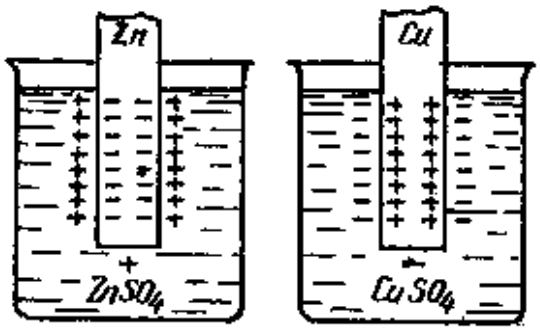
Бу қаторда чапдан ўнгга томон металлнинг «нодирлиги» ортади, аксинча, ўнгдан чапга ўтганда металлнинг «нодирлиги» камаяди. Бу қатор металларнинг кучланиш қатори деб юритилади.

X.6.2. Стандарт электрод потенциали

Юқорида (X.1—X.5) кўриб ўтилган гомоген системаларда содир бўладиган реакциялардан ташқари гетероген шароитда юзага келадиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари ҳам катта аҳамиятга эга. Бундай жараёнлар фазалар чегарасида содир бўлади.

Агар туз эритмасига шу тузни ҳосил қилган металл пластинкаси туширилса, бундай системани оксидланиш-қайтарилиш системаси деб қараш мумкин, унда элементнинг оксидланган ва қайтарилгани ҳолатлари орасида мувозанат қарор топади, чунки уларнинг бири электрон беришга, иккинчиси эса электрон бириктириб олишга интилади. Бундай системада металл пластинкаси билан эритма орасида қарама-қарши зарядга эга бўлган қават ҳосил қилишга сабабчи бўлган ҳодиса юз беради ва металл пластинкадаги металл атомлари эритмага ўта бошлайди:

$Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne$. Бунда Me ва Me^{n+} металл ва унинг оксидланган ион ҳолати. Бу жараён натижасида мусбат зарядли ионларнинг бир қисмини йўқотган металл пластинка ортиқча электронларга эга бўлиб қолади-да, манфий зарядланади. Металлдан эритмага ўтган мусбат ионлар манфий зарядланган пластинкага тортилади ва металл сирти яқинига тортилиб, **қўш электр қават** ҳосил қилади (X. 2-расм). Бунинг натижасида металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади, бу фарқнинг қиймати металлнинг электрод потенциали деб аталади. Бу потенциалнинг катталиги ва қўш қаватнинг ишоралари айни системани ташкил этувчи металл табиатига боғлиқ. Бундан ташқари, унинг катталиги температурага, эритмадаги туз концентрациясига ва бошқа хусусиятларига ҳам боғлиқ. Шу сабабли, турли системаларни таққослаш имкониятига эга бўлиш учун стандарт шароит (температура 25°C ёки, 298,15 K, босим 101,325 кПа)да металл ионининг активлиги 1 га тенг (тахминан 1 моляр эритма) бўлган концентрацияси қабул қилинган.



X.2-расм. Металл пластинкаларини уларнинг ўз тузлари эритмаларига туширилганда қўш электр қабат ҳосил бўлиши ва унинг металл табиатига боғлиқлиги.

Шундай шароитда металлнинг электрод потенциали E° билан бошқа шароитларни боғловчи тенглама Нернст формуласи орқали ифодаланади:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \ln C \text{ ёки } E = E^0 + 2{,}303 \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \lg C \qquad (X.1)$$

Бу формулаларда R — универсал газ доимийси (8,31 Жоуль, градус$^{-1}$·моль$^{-1}$); T — абсолют шкала бўйича темпе-

ратура, C — туз эритмасининг моляр концентрацияси, F — Фарадей сони (96485 кулон ёки ампер секунд), Z — металлнинг ҳар бир атоми берадиган ёки ионнинг қабул қиладиган электронлар сони. Нормал ёки стандарт ҳолат учун Нернст формуласи:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{Z} \lg C \text{ шаклида ёзилади} \quad (X.2)$$

Агар C=1 моль·л$^{-1}$ бўлса, E=E° бўлади. Демак шундай шароитда ҳосил бўлган потенциал металлнинг стандарт электрод потенциали бўлади. Уларнинг қийматлари X.1-жадвалда келтирилган.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналиши назарий жиҳатдан аҳамиятли муаммолардан бири бўлиб, бу жараённи системанинг Гиббс энергиясининг ўзгариши асосида аниқлаш мумкин. Бундан ташқари, бундай маълумотни электрод ёки оксидланиш-қайтарилиш потенциали (Е) дан аниқлаб олиш мумкин.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали.

Жараён давомида Гиббс энергиясининг ўзгариши (ΔG) билан E орасида қуйидаги муносабат мавжуд: $-\Delta G = ZFE$, бунда F — Фарадей сони, Z — жараёнда қатнашган электронлар сони. Электрод потенциалининг пайдо бўлишини қуйидагича тасаввур этиш мумкин: металл (М) пластинкасини унинг тузи эритмасига туширилса пластинка билан эритма орасида потенциаллар фарқи — электрод потенциали пайдо бўлади, яъни $M_{(к)} \rightarrow M^{n+}_{(эритма)} + n\bar{e}$.

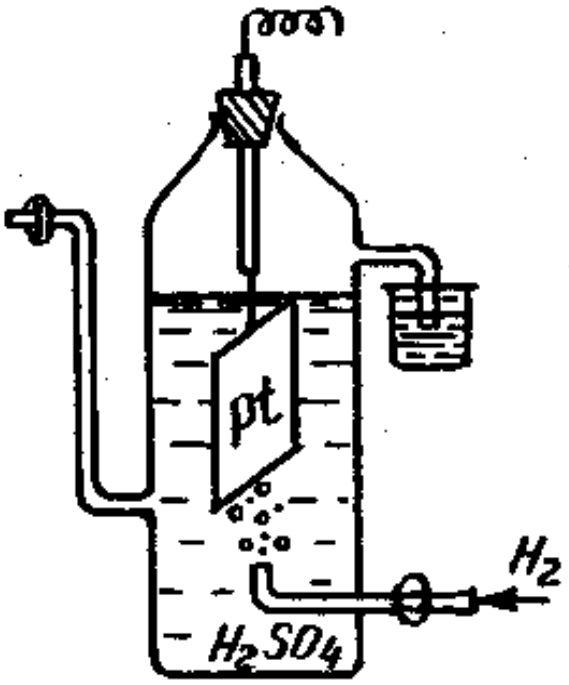
X. 1-жадвалдаги потенциал катталиги металл табиати ва эритмадаги ионларнинг концентрацияларига ва температурага боғлиқ, шунинг учун стандарт шароит сифатида 25°С, концентрация 1 моль·л$^{-1}$ ва эритма 101,325 кПа тенг газ босими учун келтирилган.

Стандарт электрод потенциал. Стандарт шароитда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнида юзага чиқадиган электрод потенциал билан Гиббс энергияси орасидаги боғланишни $-\Delta G^\circ = ZFE^\circ$ кўринишида ифодаланади. Бу формуладаги E° ни стандарт электрод (оксидланиш-қайтарилиш) потенциали деб юритилади. Ҳар қандай системада электрод потенциалининг мутлақ қийматини ўлчаб бўлмайди, чунки уни ўлчайдиган асбобнинг потенциални сезиши керак бўлган ўлчов қисми эритмага туширилганда у билан муҳит орасидаги янги пайдо бўладиган потенциал катталиги асосий потенциал қий-

матини ноаниқ қилиб қўяди. Бу муаммони ҳал этиш мақсадида мазкур электрод билан потенциали маълум бўлган ёрдамчи солиштирма электроддан фойдаланиш керак. Бундай электродлар сифатида водород электрод ёки ўзга бошқа электродлардан фойдаланиш мумкин.

X.6.3. Водород электрод

Элементларнинг стандарт электрод потенциалини ўлчашда ишлатиладиган водород электрод X.3-расмда келтирилган. Бу қурилмадаги водород электроди сифатида ишлатиладиган платина пластинка юза сатҳини катталаштириш мақсадида ғовакли платина билан қопланган бўлиб, у H^+ ионининг концентрацияси 1 моль·л$^{-1}$, бўлган сульфат кислота эритмасига туширилган бўлади. Электрод тагидан газ ҳолидаги тозаланган водород оқими юборилади, эркин ҳолдаги водород ва эритмадаги H^+ орасида мувозанат ҳолат юз беради, бунда молекуляр водород атомар ҳолга ўтишини платина электрод амалга оширади, натижада қуйидаги жараён содир бўлади:



X.3-расм. Водород электроднинг тузилиши

$$H^+_{(эритма)} + \bar{e} \rightleftarrows H_{(электрод)}$$

Бу электроднинг потенциали стандарт шароитда шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинган. Потенциали ўлчаниши керак бўлган элементдан ясалган «электрод — металл тузи эритмаси» системани шундай водород электрод сим ўтказгич билан уланади ва ғальваник элемент тузилади. Бундай элементлар ёрдамида ўлчанган стандарт электрод потенциаллар катталиги юқорида эслатилган жадвалда келтирилган. Барча металларнинг стандарт электрод потенциалларининг ишораси ва қиймати Н. Н. Бекетовнинг кучланишлар қаторига жойлаштирилади. Бу қатор асосида қуйидаги амалий жиҳатдан муҳим бўлган иккита ҳолатни келтириб чиқариш мумкин:

а) электрод потенциалларининг манфий қиймати катта бўлган металлар эритмадан активлиги кичикроқ (потенциали мусбатроқ) бўлган металларни уларнинг тузлари эритмасидан сиқиб чиқара олади. Масалан, қуйидаги реакция $Zn+Cu^{2+}\rightarrow Cu+Zn^{2+}$ фақат чапдан ўнг томонга бориши мумкин, тескари реакция содир бўлмайди (стандарт шароитда),

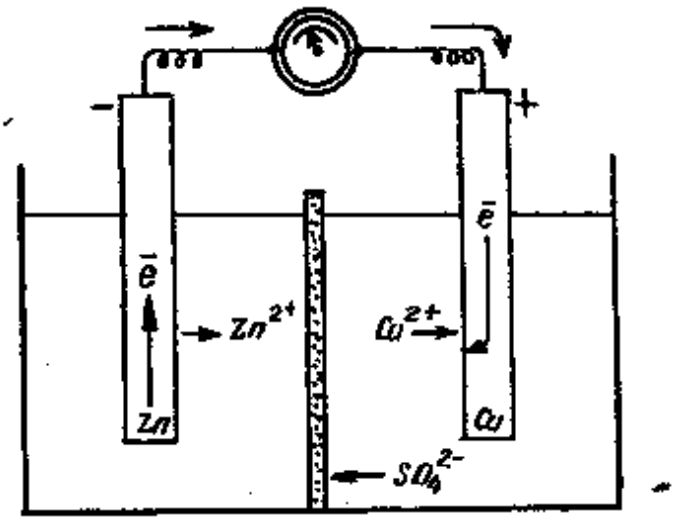
б) водород электродга нисбатан манфий электрод вазифасини бажарадиган металлар кислота эритмасидан водородни сиқиб чиқаради, электрод потенциали мусбатроқ бўлган элементлар эса бундай реакцияда иштирок эта олмайди. Иккита металлдан ясалган гальваник элементнинг мусбат ва манфий электрод потенциаллар фарқи айни системанинг электр юритувчи кучи бўлиб хизмат қилади.

X.6.4. Гальваник элементлар

Мис-рух элементларидан иборат Даниель-Якоби элементининг тузилиши X.4-расмда келтирилган. Шундай элементларнинг асосий хусусияти электр юритувчи кучи юқорида айтилгандек мусбат (оксидловчи) ва манфий ишорали (қайтарувчи) системаларнинг потенциаллар фарқи билан ифодаланади:

$$\text{ЭЮК}=E_1=E_2 \qquad \text{(X.3.)}$$

Бундай жараённинг юритувчи кучи сифатида изобар-изотермик потенциал (Гиббс энергияси)нинг камайиши хизмат қилади. Бу қийматнинг камайиши кимёвий реакциянинг максимал ишини акс эттиради. Гальваник элементнинг бажарган иши $A=JUt=QU$ бўлади, бунда J — гальваник элементда пайдо бўлган ток кучи, U — потенциаллар фарқи, t — вақт, Q — электр токи миқдори. Системанинг



X.4-расм. Рух ва мис электродларидан ясалган гальваник элемент схемаси.

энергияси бошқа жараёнлар (масалан бир қисм энергия системани иситишга) сарф бўлмаган ҳолатда система мувозанат ҳолатида бўлади. Унда $J=0$, $U=E$ (элементнинг кучланиши ЭЮК га тенг бўлган ҳолат), яъни максимал иш $A_{макс}=Q\cdot E$ бўлади. Унда $-\Delta G=A_{макс}=ZFE$ бўлади (X.4).

Бошқача айтганда, термодинамик мувозанат (тезлиги жуда кичик бўлган жараён давомида айни система босими ва температураси мувозанат ҳолатни сақлаган) шароитидагина гальваник элемент максимал иш бажаради. Шундай ҳолатда гальваник элемент учун электр токининг бажарган максимал иши кимёвий реакциянинг эркин энергиясининг ўзгаришига тенг, бунинг натижасида элементда электр токи пайдо бўлади. Унинг қиймати стандарт шароитда $\Delta G^\circ=-ZFE^\circ$ га тенг бўлади. (X.5) Бу тенгламада E° гальваник элементнинг стандарт шароитидаги ЭЮК сидир. Юқоридаги формулалардан мазкур жараён ўз-ўзидан содир бўлиш шарти — системанинг ЭЮК қиймати мусбат бўлишидир. Юқорида келтирилган мис-рух гальваник элементи учун ЭЮК ни ҳисоблашда электродларда содир бўладиган жараён тенгламасини тузишда оксидланган модда формуласини тенгламанинг чап томонида, қайтарилган системаникини ўнг томонга ёзилади:

$$Zn^{2+}+2\bar{e}=Zn^0,\ E^0_{Zn^{2+}/Zn^0}=-0{,}76\text{В}$$

$$Cu^{2+}+2\bar{e}=Cu^0,\ E^0_{Cu^{2+}/Cu^0}=+0{,}34\text{В}$$

X.1-жадвал

Стандарт электрод потенциаллари ва мувозанат константалари

Реакциялар	E^0, В	$K_м$
$Li^++\bar{e}\rightleftarrows Li$	−3,05	$2{,}5\cdot10^{-52}$
$Cs^++\bar{e}\rightleftarrows Cs$	−2,92	$4{,}0\cdot10^{-50}$
$Rb^++\bar{e}\rightleftarrows Rb$	−2,92	$4{,}0\cdot10^{-50}$
$K^++\bar{e}\rightleftarrows K$	−2,92	$4{,}0\cdot10^{-50}$
$Ba^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Ba$	−2,90	$8{,}7\cdot10^{-50}$
$Sr^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Sr$	−2,89	$1{,}3\cdot10^{-49}$
$Ca^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Ca$	−2,87	$2{,}8\cdot10^{-49}$
$Na+\bar{e}\rightleftarrows Na$	−2,71	$1{,}4\cdot10^{-46}$
$Mg^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Mg$	−2,34	$2{,}6\cdot10^{-40}$
$Be^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Be$	−1,85	$5{,}0\cdot10^{-32}$
$Co^{3+}+\bar{e}\rightleftarrows Co^{2+}$	−1,81	$2{,}4\cdot10^{-31}$
$Al^{3+}+3\bar{e}\rightleftarrows Al$	−1,67	$5{,}6\cdot10^{-29}$
$Mn^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Mn$	−1,18	$1{,}1\cdot10^{-20}$
$Cr^{2+}+2\bar{e}\rightleftarrows Cr$	−0,91	$4{,}0\cdot10^{-16}$

Давоми

Реакциялар	E^0, В	$K_м$
$Fe^{3+}+\bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}$	—0,77	$9{,}4\cdot10^{-14}$
$Zn^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Zn$	—0,76	$1{,}4\cdot10^{-13}$
$Cr^{3+}+3\bar{e} \rightleftarrows Cr$	—0,74	$3{,}0\cdot10^{-13}$
$Fe^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Fe$	—0,44	$3{,}6\cdot10^{-8}$
$Cr^{3+}+\bar{e} \rightleftarrows Cr^{2+}$	—0,41	$1{,}2\cdot10^{-7}$
$Cd^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Cd$	—0,40	$1{,}7\cdot10^{-7}$
$Tl^{+}+\bar{e} \rightleftarrows Tl$	—0,34	$1{,}8\cdot10^{-6}$
$Co^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Co$	—0,28	$1{,}8\cdot10^{-5}$
$Ni^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Ni$	—0,25	$5{,}9\cdot10^{-5}$
$Sn^{4+}+2\bar{e} \rightleftarrows Sn^{2+}$	—0,15	$2{,}9\cdot10^{-3}$
$Sn^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Sn$	—0,14	$4{,}3\cdot10^{-3}$
$Pb^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Pb$	—0,13	$6{,}3\cdot10^{-3}$
$Fe^{3+}+3\bar{e} \rightleftarrows Fe$	—0,04	0,2
$2H^{+}+2\bar{e} \rightleftarrows H_2$	±0,00	1,0
$Cu^{2+}+\bar{e} \rightleftarrows Cu^{+}$	0,15	$3{,}4\cdot10^{2}$
$Sn^{4+}+2\bar{e} \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15	$3{,}4\cdot10^{2}$
$Re^{3+}+3\bar{e} \rightleftarrows Re$	0,30	$1{,}2\cdot10^{5}$
$Cu^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Cu$	0,34	$5{,}7\cdot10^{5}$
$Cu^{+}+\bar{e} \rightleftarrows Cu$	0,52	$6{,}3\cdot10^{8}$
$Fe^{3+}+\bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,77	$1{,}1\cdot10^{13}$
$Hg_2^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows 2Hg$	0,80	$3{,}4\cdot10^{13}$
$Ag^{+}+\bar{e} \rightleftarrows Ag$	0,80	$3{,}4\cdot10^{13}$
$Hg^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Hg$	0,85	$2{,}4\cdot10^{14}$
$2Hg^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	0,91	$2{,}5\cdot10^{15}$
$Pt^{2+}+2\bar{e} \rightleftarrows Pt$	1,19	$1{,}4\cdot10^{20}$
$Tl^{3+}+2\bar{e} \rightleftarrows Tl$	1,25	$1{,}4\cdot10^{21}$
$Au^{3+}+2\bar{e} \rightleftarrows Au^{+}$	1,40	$4{,}8\cdot10^{23}$
$Au^{3+}+3\bar{e} \rightleftarrows Au$	1,50	$2{,}4\cdot10^{25}$
$Mn^{3+}+3\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+}$	1,51	$3{,}5\cdot10^{25}$
$Au^{+}+\bar{e} \rightleftarrows Au$	1,69	$3{,}9\cdot10^{28}$
$Co^{3+}+\bar{e} \rightleftarrows Co^{2+}$	1,84	$1{,}3\cdot10^{31}$

Мазкур элементда содир бўладиган ярим реакциялар: анод жараёни: $Zn=Zn^{2+}+2e$ (рухнинг оксидланиши) $E°=-0{,}76$ В, катод жараёни: $Cu^{2+}+2e=Cu°$ (миснинг қайтарилиши) $E°=-0{,}34$ В. Натижада содир бўлган реакция тенгламаси: $Zn°+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu^{0}$ унинг учун ЭЮК эса $0{,}34-(-0{,}76)=1{,}1$ В бўлади. Бу системада Гиббснинг изобар-изотермик потенциалининг ўзгариши $\Delta G°=-ZF\cdot E°=-98485$ Кл·моль$^{-1}\cdot2\cdot1{,}1$ В$=-21227$ Ж·моль$^{-1}=-212$ кЖ·моль$^{-1}$ га тенг бўлади. (Кл. В=Ж).

Жадвалда келтирилган стандарт электрод потенциаллар асосида ЭЮК қийматини ҳисоблаш учун оксидловчи (потенциали мусбат бўлган) нинг потенциали қиймати-

дан потенциали манфий бўлган элементникини айириш керак.

Гальваник элементларнинг тузилишини қуйидаги схемалар орқали ифодалаш қабул қилинган:

$Zn|ZnSO_4|K_2SO_4|CuSO_4|Cu$ ёки янада қисқароқ кўринишда эса $(-)Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu(+)$ ҳолда ёзилади.

Мусбат ва манфий электродлар ташқи сим билан уланса, шу сим бўйича электр токи рухдан мис электрод томон, эритмаларни улайдиган электролит кўприк орқали $CuSO_4$ эритмасидан $ZnSO_4$ эритмаси солинган идиш томон SO_4^{2-} иони ҳаракат қилади. Реакция натижасида рух электрод аста-секин эрийди, эритмадаги мис иони пластинкада ажралиб чиқади. Кимёвий энергия электр энергияга айланиши бironта электроддаги рух ёки эритмадаги Cu^{2+} иони тамом бўлгунча давом этади.

X.6.5. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали

Кимёвий энергияни электр энергияга айлантирувчи ускуналар сифатида нафақат гальваник элементларгина бўлиб қолмасдан, ҳар қандай оксидловчи ва қайтарувчи тутган системалардан тузилган элементлардан фойдаланиш ҳам мумкин. Бунда иккита нейтраль (индифферент) хусусиятга эга (муҳитдаги моддалар билан ҳеч қандай кимёвий жараёнда қатнашмайдиган) бўлган нодир металл — платина, олтин каби электрод ва оксидловчи ва қайтарувчидан иборат бўлган системалар ғовак тўсиқ орқали бирлаштирилган қурилмадан фойдаланилади. Модомики, юқорида айтилган гальваник элементларда кузатиладиган жараён оксидланиш-қайтарилиш хусусиятга эга бўлиши туфайли, кимёвий энергияни электр энергияга айланишини амалга ошириб беришини кўрган эдик, демак, ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини электр энергия олишда манба деб қараш мумкин. Масалан, $FeCl_3$ нинг $SnCl_2$ билан реакцияга киришиб, натижада улардан $FeCl_2$ ва $SnCl_4$ ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:

$$2FeCl_3+SnCl_2=2FeCl_2+SnCl_4$$

ёки

$$2Fe^{3+}+Sn^{2+}=2Fe^{2+}+Sn^{4+}$$

(бу реакцияда Fe^{3+} оксидловчи, Sn^{2+} қайтарувчи).

Агар иккита платина электродлар эритмаларга туширилса, уларда потенциаллар фарқи пайдо бўлиши кузати-

лади (эритмалар ўзаро электролит кўприги билан туташтирилган бўлиши керак), бунда оксидланиш даражаси +2 бўлган қалай ионлари электродга иккита электрон бериб, оксидланиш даражаси +4 бўлган қалай ионига айланади:

$$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn^{4+}$$

темир иони эса электронни бириктириб олиб, оксидланиш даражаси камаяди:

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

Электр энергия қалайнинг оксидланиши ва темирнинг қайтарилиши натижасида вужудга келади, лекин, бундай системаларда электрод сарф бўлмайди, фақат эритмалардаги оксидловчи ва қайтарувчилар концентрацияси ўзгаради. Бу элементнинг схемаси:

$$(+)Pt \mid Fe^{3+}/Fe^{2+} \parallel Sn^{2+}/Sn^{4+} \mid Pt(-)$$

Бундай элементларда реакцияда бошланғич моддалар концентрацияси тобора камайиб боради ва реакция маҳсулотлари орта боради ва шу вазият билан бундай системалар оддий гальваник элементлардан фарқ қилади, ҳар бир ярим элементда оксидловчи-қайтарувчи жуфтлар — Sn^{2+}/Sn^{4+} ва Fe^{3+}/Fe^{2+} ҳосил бўлади. Пайдо бўлган оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг катталиги жараёнда қатнашган оксидловчи ва қайтарувчиларнинг табиати, уларнинг концентрациялари ва бошқа ташқи шароитларга боғлиқ бўлади. Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари X.2-жадвалда келтирилган.

X.2-жадвал

Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари ва мувозанат константалари

Реакциялар	E^0, В	$K_м$
$N_2 + 4H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows 2NH_2OH + 2HO^-$	−3,04	$3{,}7 \cdot 10^{-52}$
$Al(OH)_4^- + 3\bar{e} \rightleftarrows Al + 4HO^-$	−2,35	$1{,}7 \cdot 10^{-40}$
$N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows 2NH_2OH + H^+$	−1,87	$2{,}3 \cdot 10^{-32}$
$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows Al + 3H_2O$	−1,47	$1{,}4 \cdot 10^{-25}$
$Zn(OH)_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftarrows Zn + 4HO^-$	−1,22	$2{,}3 \cdot 10^{-21}$
$N_2 + 4H_2O + 4\bar{e} \rightleftarrows N_2H_4 + 4HO^-$	−1,16	$2{,}4 \cdot 10^{-20}$
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Zn + 4NH_3$	−1,03	$3{,}7 \cdot 10^{-18}$
$Sn(OH)_6^{2-} + 2\bar{e} \rightleftarrows HSnO_2^- + 3HO^- + H_2O$	−0,90	$5{,}9 \cdot 10^{-16}$
$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Be + 2H_2O$	−0,91	$4{,}0 \cdot 10^{-16}$
$Co(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightleftarrows Co(CN)_6^{4-}$	−0,83	$9{,}1 \cdot 10^{-16}$

Давоми

Реакциялар	E^0, В	$K_к$
$Au(CN)_2^- + \bar{e} \rightleftarrows Au + 2CN^-$	—0,60	$7{,}1 \cdot 10^{-31}$
$As + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows AsH_3$	—0,60	$7{,}1 \cdot 10^{-31}$
$Fe(OH)_3 + \bar{e} \rightleftarrows Fe(OH)_2 + HO^-$	—0,56	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_3PO_2 + H_2O$	—0,50	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$
$2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2C_2O_{4(к)}$	—0,49	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$
$PbSO_4 + 2\bar{e} \rightleftarrows Pb + SO_4^{2-}$	—0,36	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_3PO_3 + H_2O$	—0,28	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
$CuI_{(к)} + \bar{e} \rightleftarrows Cu + I^-$	—0,19	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
$O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows HO^- + HO_2^-$	—0,08	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$
$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows O + H_2O$	—0,08	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$
$S_4O_6^{2-} + 2\bar{e} \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	—0,08	$23 \cdot 10^{-2}$
$TiO^{2-} + 2H^+ + \bar{e} \rightleftarrows Ti^{3+} + H_2O$	0,10	49
$S + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2S$	0,14	$2 \cdot 10^2$
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2SO_3 + H_2O$	0,17	$7{,}5 \cdot 10^2$
$SbO^+ + 2H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows Sb + H_2O$	0,21	$3{,}9 \cdot 10^3$
$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	0,29	$8{,}1 \cdot 10^4$
$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	$1{,}2 \cdot 10^6$
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows S + 4H_2O$	0,36	$1{,}2 \cdot 10^6$
$H_2SO_3 + 4H^+ + \bar{e} \rightleftarrows S + 3H_2O$	0,45	$4{,}1 \cdot 10^7$
$I_{2(к)} + 2\bar{e} \rightleftarrows 2I^-$	0,53	$9{,}3 \cdot 10^8$
$I_3^- + 2\bar{e} \rightleftarrows 3I^-$	0,54	$1{,}4 \cdot 10^9$
$MnO_4^- + \bar{e} \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,54	$1{,}4 \cdot 10^9$
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O$	0,56	$3{,}0 \cdot 10^9$
$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftarrows MnO_2 + 4HO^-$	0,57	$4{,}4 \cdot 10^9$
$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2O_2$	0,68	$3{,}2 \cdot 10^{11}$
$BrO^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows Br^- + 2HO^-$	0,76	$7{,}2 \cdot 10^{12}$
$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftarrows 4HO^-$	0,80	$3{,}4 \cdot 10^{13}$
$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	0,81	$5{,}1 \cdot 10^{13}$
$Cu^{2+} + J^- + \bar{e} \rightleftarrows CuI$	0,86	$3{,}5 \cdot 10^{14}$
$HO_2^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows 3HO^-$	0,88	$7{,}7 \cdot 10^{14}$
$ClO^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows Cl^- + 2HO^-$	0,89	$1{,}1 \cdot 10^{15}$
$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	0,94	$8{,}0 \cdot 10^{15}$
$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO + H_2O$	0,99	$5{,}6 \cdot 10^{16}$
$NO_3^- + H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO + H_2O$	1,00	$8{,}3 \cdot 10^{16}$
$ClO_4^- + 2H^+ + \bar{e} \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O$	1,00	$8{,}3 \cdot 10^{16}$
$Br_{2(с)} + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Br^-$	1,07	$1{,}3 \cdot 10^{18}$
$JO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows J^- + 3H_2O$	1,09	$2{,}8 \cdot 10^{18}$
$JO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows J_2 + 6H_2O$	1,20	$2{,}0 \cdot 10^{20}$
$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	$6{,}4 \cdot 10^{20}$
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftarrows 2H_2O$	1,23	$6{,}4 \cdot 10^{20}$
$HBrO + H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Br^- + H_2O$	1,33	$3{,}2 \cdot 10^{22}$
$Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Cl^-$	1,36	$1{,}0 \cdot 10^{23}$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36	$1{,}0 \cdot 10^{23}$
$BrO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44	$2{,}3 \cdot 10^{24}$
$ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45	$3{,}4 \cdot 10^{24}$
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows Cl_2 + 6H_2O$	1,47	$3{,}4 \cdot 10^{24}$
$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46	$5{,}0 \cdot 10^{24}$

Давоми

Реакциялар	E^0, В	$K_м$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52	$5,2 \cdot 10^{25}$
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows Br_2 + 6H_2O$	1,52	$5,2 \cdot 10^{25}$
$H_5JO_6 + H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows JO_3^- + 3H_2O$	1,60	$1,2 \cdot 10^{27}$
$2HClO + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Cl_2 + 2H_2O$	1,63	$3,8 \cdot 10^{27}$
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows Fe^{3+} + 4H_2O$	1,70	$5,8 \cdot 10^{28}$
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	1,69	$3,9 \cdot 10^{28}$
$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,70	$5,8 \cdot 10^{28}$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows 2H_2O$	1,77	$8,8 \cdot 10^{29}$
$NaBiO_3 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	1,80	$2,8 \cdot 10^{30}$
$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	2,01	$1,0 \cdot 10^{34}$
$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows O_2 + H_2O$	2,07	$1,0 \cdot 10^{35}$
$O + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2O$	2,42	$8,7 \cdot 10^{40}$
$AuO_2 + 4H^+ + \bar{e} \rightleftarrows Au^{3+} + 2H_2O$	2,50	$2,0 \cdot 10^{42}$
$F_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2F^-$	2,65	$6,8 \cdot 10^{44}$
$2HF + 2\bar{e} \rightleftarrows F_2 + 2H^+$	3,06	$5,9 \cdot 10^{51}$

Агар электрокимёвий элемент температура ва босимда термодинамик жиҳатдан қайтар жараёнда иштирок этса, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, изобар-изотермик потенциалнинг ўзгариши (ΔG) система бажарган максимал ишга тенг бўлади:

$$-\Delta G = A_{макс} = ZFE \text{ ёки } \Delta G = -ZFE$$

бунда: E — системанинг электр юритувчи кучи (ЭЮК)дир. Унинг катталиги $E = -\frac{\Delta G}{Z \cdot F}$ бўлади.

Изобар-изотермик потенциалнинг ўзгариши (ΔG) билан реакцияда қатнашувчи моддалар концентрацияси орасидаги муносабат қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT\ln K_м \qquad (X.6)$$

система мувозанат ҳолатда бўлганда $\Delta G = 0$ ва $\Delta G^0 = -RT\ln K_м$ бўлади. Агар $\Delta G = -ZFE$ ни (X.6) га қўйсак $-ZFE = -ZFE^0 + RT\ln K_м$, ундан $ZFE = ZFE^0 - RT\ln K_м$ ва

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF}\ln K_м \qquad (X.7)$$

га эга бўламиз. Бу тенгликдаги $-\frac{RT}{ZF}$ қиймати $\frac{8,314 Ж \cdot К^{-1} \cdot 298 К}{96485 \cdot Кл} =$ $= 0,0257\ Ж \cdot Кл^{-1}$ бўлади, агар натурал логарифмдан ўнлик логарифмга ўтиш коэффициентини ҳам ҳисобга олсак $2,303 \cdot 0,0257 = 0,0592$ В бўлади.

Асосий тенгламанинг охирги кўриниши:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{Z} \lg K_м \qquad (X. 8)$$

бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг қиймати жараёнда қатнашаётган моддалар концентрациясига боғлиқ эканлигини тасдиқлаш учун шу қисмнинг бошланишидаги система мисолида кўриб чиқамиз.

Реакция бошланганда оз миқдорда оксидловчининг қайтарилган шакли қандайдир миқдорда ҳосил бўлганда $C_{окс}$ $C_{қайт.}$=10:1 бўлсин, яъни

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0 + \frac{0,0582}{1} \lg \frac{C_{окс.}}{C_{қайт.}} =$$

=0,77+0,058 lg10=0,828 В бўлади.

Оксидловчи ва қайтарувчи шаклига ўтган моддалар концентрациялари (аниқроғи активликлари) тенглашганда E=E^0=0,77 В бўлади.

Реакция охирига яқинлашган вақтда $C_{окс.}$:$C_{қайт.}$=1:10 бўлганда $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$=0,77+0,058 lg 0,1=0,77—0,058=0,712 В га камаяди.

Оксидловчи модданинг системадаги концентрацияси (активлиги) қанчалик катта бўлса (шу билан бирга қайтарувчининг активлиги ҳам катта бўлса) системанинг потенциали ҳам катта бўлади, реакция охирига келган сари потенциал қиймати камаяверади, ЭЮК қиймати ҳам нольга интилаверади.

Хулоса қилиб айтганда, оксидланиш-қайтарилиш потенциали (ЭЮК) қиймати икки катталикка: а) системанинг стандарт потенциаллари фарқига ва б) ҳар қайси модданинг концентрациясига (активлигига) боғлиқ бўлади.

X. 2-жадвалда юқорироқда жойлашган системадан ташкил топган эритмага туширилган электрод, жадвалда пастроқда жойлашган системага туширилган электродга нисбатан манфий зарядли бўлади (потенциал ишораси манфий), иккинчи мусбатроқ қийматли системанинг электроди ҳам мусбат ишорали бўлади. Мусбат электродда оксидланиш, манфий электродда қайтарилиш жараёни содир бўлади.

Системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали қанчалик катта бўлса, модданинг оксидланган шакли шунчалик кучли оксидловчи хоссага эга бўлади.

Жадвалларда келтирилган реакция тенгламаларини ёзишда «ион-электрод» тартиби қўлланган ва шу сабабли

бу потенциаллар қиймати стандарт қайтарувчи потенциали бўлади (Халқаро назарий ва амалий кимё жамияти тавсиясига биноан). Водород электродга нисбатан ўлчанган потенциаллар қиймати манфий бўлса, уларнинг келтирилган жадваллардаги E^0 қиймати манфий ишорага эга. Стандарт шароитда жадвалда олдин юқорироқда жойлашган системалар ўзидан кейин жойлаштирилган системаларни қайтара олади. Агар оксидловчи жуфтнинг потенциалидан қайтарувчи жуфтнинг потенциали айирилса, ҳосил бўладиган фарқ (ЭЮК) мусбат қийматга эга бўлса, айни оксидланиш-қайтарилиш реакцияси чапдан ўнг томон йўналишида содир бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг катталигига юқорида кўрсатилган катталиклардан ташқари унга эритмадаги водород ионларининг концентрацияси ҳам таъсир қилади. Масалан, таркибида кислород атомларини тутган оксидланган ҳолдаги заррачалар (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{2-}, AsO_4^{3-}) билан уларнинг қайтарилган шаклларидан ташкил топган оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг потенциали эритмада H^+ ионларининг концентрацияси ортиши билан катталашади, ва аксинча, H^+ концентрацияси камайганда потенциал катталиги ҳам камаяди:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad 1{,}52\ В$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4HO^- \qquad 0{,}57\ В$$

$$MnO_4^- + \bar{e} \xrightarrow{\text{(ишқорий шароит)}} MnO_4^{2-} \qquad 0{,}54\ В$$

Юқорида келтирилган биринчи реакция учун оксидловчининг потенциали қуйидагича ифодаланади:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{5} \cdot \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}][H_2O]^4}$$

Эритмадаги сув концентрацияси реакция давомида деярлик ўзгармай қолишини ҳисобга олсак бу ифода соддалашади (концентрацияларни активликка алмаштирамиз):

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E^0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали эритманинг pH қийматига қараб ўзгаришидан фойдаланиб турли жараёнларни амалга оширишни осонлаштириш имконияти пайдо бўлади; масалан, галоген ионлари аралашмасини кет-

ма-кет эркин галогенларгача оксидлаш мумкин: pH=5—6 бўлган эритмаларда йод иони эркин йодгача оксидланади, лекин бромид ва хлорид ионлари шу шароитда оксидланмай қолади. Агар эритманинг pH қиймати 3 га тенг бўлса (сирка кислота шароити) эритмадаги бромид ионлари оксидланади, хлорид ионлари бунда оксидланмай қолади, уни оксидлаш учун эритма кислоталиги янада каттароқ бўлишини амалга ошириш талаб этилади.

Оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг амалга ошишини ва уларнинг охиригача содир бўлиш имкониятини системанинг ЭЮК қиймати ёки мувозанат константасини топиш асосида ҳал этиш мумкин.

Масалан, қуйидаги тенглама бўйича Fe^{3+} иони галоген (gal) ионларини оксидлай оладими, деган саволга жавоб олиш мумкин:

$$2Fe^{3+}+2gal^{-} \rightarrow 2Fe^{2+}+gal_2$$

а) F^- иони қатнашган ҳол учун $E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$=0,77 В (X. 1-жадвал), E_{2F^-/F_2}=2,65 В (X. 2-жадвал) ЭЮК=0,77—2,65=—1,88 В бўлади, демак стандарт шароитда бу реакция амалга ошмайди;

б) Cl^- иони учун: E_{2Cl^-/Cl_2}=1,36 В ва ЭЮК=0,77—1,36=——0,59 В, бу жараён ҳам амалга ошмайди;

в) бром иони қатнашган реакция учун E_{2Br^-/Br_2}=1,07 В, ЭЮК=0,77—1,07=—0,3 В (реакция содир бўлмайди) ва ниҳоят

г) йод иони иштирокида бу реакция чапдан ўнг томон бора олади;

$$ЭЮК=0,77—0,53=0,24\ В$$

Мис иони билан рух метали орасидаги реакция қандай боришини қуйидаги мулоҳазалар асосида эритмадаги мувозанат ҳолатлари ҳақидаги маълумотларни олиш мумкин.

Эритмада моддаларнинг оксидланган ва қайтарилган ҳолатлари учун $E_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34 + \frac{0,058}{2}\lg C_{Cu^{2+}}$ ва $E_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 + \frac{0,068}{2}\lg C_{Cu^{2+}}$ бўлади. Мувозанат шароитида $E_{Cu/Cu^{2+}} = E_{Zn/Zn^{2+}}$ бўлгани учун $-0,76+0,029\lg C_{Zn^{2+}}=0,34+0,029\lg C_{Cu^{2+}}$ дан $0,029(\lg C_{Zn^{2+}}-\lg C_{Cu^{2+}})=0,34-0,76$ $\lg\frac{C_{(Zn^{2+})}}{C_{(Cu^{2+})}} = \lg K_м = \frac{1,1}{0,029} =$ $=37,93$ ни оламиз. Бундан $K_м=8,5\cdot10^{37}$ бўлади.

Хулоса қилиб айтганда рух метали $CuSO_4$ эритмасидан мисни сиқиб чиқариш жараёни эритмада мис ионининг концентрацияси рухникидан тахминан $8{,}5\cdot10^{37}$ марта камайгунча давом этади. Агар реакциядан олдин Cu^{2+} концентрацияси 0,2 моль·л$^{-1}$ бўлган десак, реакциядан кейин рух ионининг концентрациясини топайлик: $C_{(Zn^{2+})}=x$ моль·л$^{-1}$ дейлик, унда $C_{(Cu)^{2+}}=(0{,}2-x)$ моль·л$^{-1}$ бўлади, унда $K_м=C_{(Zn^{2+})}/C_{(Cu^{2+})}$ дан $8{,}5\cdot10^{37}=x\ (0{,}2-x)$ ни оламиз ва ундан $x=0{,}2$ моль·л$^{-1}$ бўлиши аниқланади, яъни реакция унуми деярлик 100 фоиз бўлганлиги келиб чиқади. Бу реакция тескари томонга йўналиши учун реакциянинг бошланишида мис ионларининг концентрацияси рух ионникидан $8{,}5\cdot10^{37}$ мартадан катта бўлиши лозим, бу ҳолатни амалда бажариш деярлик мумкин эмас, шу сабабли айни реакция фақат чапдан ўнг томонгагина бориши мумкин.

Қуйидаги келтирилган яна бир оксидланиш-қайтарилиш реакцияси:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+8H_2O$$

учун ярим реакциялар тенгламалари:

$$MnO_4^-+8H^++5e \rightarrow Mn^{2+}+4H_2O \text{ учун}$$

$$E=1{,}52-\frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Қайтарувчининг ярим реакцияси $5Fe^{2+}+5e\rightarrow5Fe^{3+}$ учун

$$E=-0{,}77-\frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}$$ бўлади.

Умумий ҳолда:

$E=0{,}75-\frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$ дан мувозанат ҳолат учун:

$0{,}75=\frac{0{,}0592}{5}\lg K_м=0{,}0118\ \lg K_м$ ёки $K_м=\frac{0{,}75}{0{,}0118}=63{,}56$ ва $K_м=3{,}63\cdot10^{63}$ ни оламиз.

Биз юқорида кўриб ўтган электрод ва оксидланиш-қайтарилиш потенциаллар қийматлари электр токининг кимёвий манбаъларини ясашда, металларнинг коррозияси ҳақидаги тушунчаларни шакллантиришда ва муҳим бўлган электролиз жараёнларини амалга оширишда қўлланади.

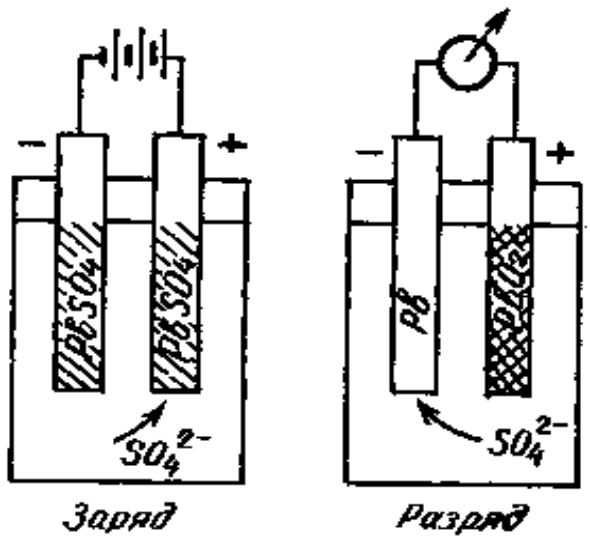
X.6.6. Аккумуляторлар

Кимёвий энергияни электр энергияга айлантирадиган қурилмалар фақат гальваник элементлар кўринишидагина бўлиб қолмасдан, ЭЮК ни ишлаб чиқариш давомида кимёвий моддалар сарф қилиб ишлайдиган ва иш давомида бир неча марта қайта тикланадиган (ташқи электр ток манбаи ёрдамида) ва ўз иш фаолиятини бир неча юзлар марта тиклаш мумкин бўлган қурилмалар — аккумуляторларнинг аҳамияти катта. Аккумуляторларнинг баъзи турларига қисқача тавсиф бериб ўтамиз:

1. Қўрғошин аккумуляторларининг ток ҳосил қилувчи кимёвий реакция схемаси:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

ёки қисқача $PbO_2 \mid H_2SO_4 \mid Pb$ бўлиб (X. 5-расм), унинг ЭЮК си 1,95—2,15 В бўлади. Унинг электродлари Pb_3O_4 ва PbO нинг H_2SO_4 билан қоришмаси қўрғошиндан ясалган тўрга суркалади. Улар маълум концентрацияли сульфат кислотасида зарядлангандан сўнг электроднинг бири Pb, иккинчиси PbO_2 ҳолига ўтади ва у ишга тайёр бўлади. Бу турдаги аккумуляторларнинг нисбий энергетик унуми 20—40 ватт-соат·кг$^{-1}$ бўлиб, уларни 500—1000 мартгача зарядлаб тиклаш мумкин.



X.5-расм. Қўрғошин аккумуляторининг зарядлашга ва разрядланишга тайёр ҳолатлари

2. *Ишқорий никель-кадмий (НК) ва никель-темир (НТ) аккумуляторлар*да электр токини ҳосил қилиш тенгламаси:

$$2NiO(OH) + M + 2H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + M(OH)_2$$

Бу схемада M=Co ёки Fe. Электролит сифатида KOH эритмаси (оз миқдорда LiOH қўшилганда NiO(OH) электроднинг ишлаш қобилияти яхшиланади) ишлатилади. НК аккумуляторида кучланиш 1,30—1,34 В бўлса, НТ аккумуляторида эса 1,37—1,41 В га тенг бўлади, энергия унуми 20—35 Вт·соат·кг$^{-1}$. Бундай аккумуляторлар 1—2 минг марта

тикланиши мумкин. НК аккумуляторлар арзонроқ бўлади, НТ турдагиларда темир электрод ишқорий муҳитда тез коррозияланади ва унинг иш унуми тез камаяди.

3. *Кумуш-рух аккумуляторлари*нинг иш унуми 130 Вт. соат·кг$^{-1}$ бўлиб, кумуш қиммат бўлиши туфайли ноқулай ундан кўпинча коинот технологиясида фойдаланилади. Ток ҳосил бўлиш реакция тенгламаси:

$$Ag_2O - Zn \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftharpoons}} ZnO + 2Ag$$

Кучланиш 1,60—1,85 В, тикланиш имконияти 100—200 мартага етади.

4. *Кумуш ўрнига никель ишлатилганда никель-рух аккумуляторлари*нинг ток ҳосил қилиш реакция тенгламаси:

$$2NiO(OH) + Zn + H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + ZnO$$

унинг кучланиши 1,74—1,78 В, энергия унуми 60 Вт·соат·кг$^{-1}$, тикланиш имконияти 300 мартага етади. Бундай аккумуляторлар электромобилларда ишлатилиши қулай бўлар эди, лекин тиклаш имконияти камлиги ноқулай.

5. *Сувсиз шароитда ишлайдиган олтингугурт-натрийли аккумуляторлар*да электродлар сифатида натрий алюминатидан фойдаланилади, улар 300—350°С да ишлайди, ток ҳосил қилиш тенгламаси

$$3S + 2Na \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_3$$

кучланиши 2,08 В уларнинг кенг тарқалишига мустаҳкам электродлар ясаш қийинлиги ҳалақит беради.

Қўрғошинли аккумуляторлардан бир нечтасини бирлаштириб ясалган батареялардан тузилган юқори ток зичлигига эга бўлган аккумуляторлар ҳозир транспортларда ишлатилиши қулай.

X.6.7. Ёқилғи элементлари

Назарий ва амалий аҳамияти жиҳатидан жуда муҳим бўлган электр энергия манбаи ёқилғи бўлган элементларда электр токи оксидловчи ва қайтарувчилар орасидаги таъсирлашувга асосланган. Бундай элементлар паст температурада (25—100°С), ўртача температурада (100—500°С), юқори (500—1000°С) ва жуда юқори температу-

рада (1000°С дан юқорида) ишлайдиган турлари маълум. Паст температурада ишлайдиган водород-кислород ёқилғи элементида катализатор таъсирида (юза сатҳи жуда катта бўлган ғовакли платина ва бошқалар) содир бўладиган электрод реакцияларини қуйидаги тенгламадан кўриш мумкин:

$$H_{2(г)} \xrightarrow{кат.} 2H^+ + 2\bar{e}$$

$$0{,}5O_{2(г)} + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_{(с)}$$

$$H_{2(г)} + 0{,}5O_{2(г)} = H_2O_{(с)}$$

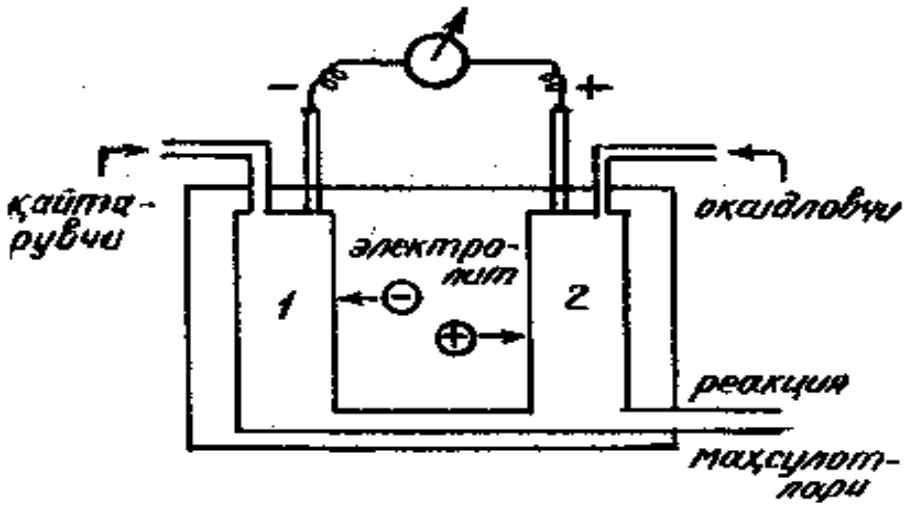
ёки бошқача: $H_{2(г)} + 2HO^- = 2H_2O_{(с)} + 2\bar{e}$ ва $0{,}5O_{2(г)} + H_2O_{(с)} + 2\bar{e} = 2HO^-$ Бундай элементларнинг ЭЮК қийматини $\Delta G^0 = -ZFE^0$ формуласига $\Delta G[H_2O_{(с)}] = 237190$ Ж·моль$^{-1}$ қийматидан ҳисобласак $E^0 = \frac{\Delta G^0}{ZF} = \frac{237190\ Ж \cdot моль^{-1}}{2 \cdot 96485\ Ж \cdot В^{-1} \cdot моль^{-1}} = 1{,}229$ В бўлади.

H_2—O_2 элементларининг ноқулайликлари — водород сақлашнинг қийинлиги ва катализаторларнинг қимматлигидир.

Бундай элементларда водород ўрнида бошқа қайтарувчилар (спиртлар, альдегидлар ва углеводородлар) ишлатилиши мумкин, лекин улар юқори температурадагина ишлаши ускуналарнинг тез ишдан чиқишига олиб келади, ундан ташқари ускуналари массасига нисбатан олинган ЭЮК катталиги H_2—O_2 элементникидан кичикроқдир.

Тикланадиган хом ашё манбаи ҳисобига ишлайдиган қурилмалар-электрокимёвий генераторлар қуйидаги соддалаштирилган тузилишга эга бўлади (Х.6-расм). Уларда манфий электрод сифатида оддий табиий газ, водород, углерод(II)-оксид, генератор ва сув газлари, қайтарувчи хоссага эга бўлган органик моддалар, катоднинг актив қисми сифатида тоза ёки ҳаво кислороди (оксидловчи) хизмат қилади.

Халқ хўжалиги учун катта аҳамиятга эга бўлган шундай жараёнларни ўрганишда ва уларни эгаллашда электрокатализнинг муваффақиятлари, келажакда нефть маҳсулотларини ёқиш ҳисобига ишлайдиган ускуналарнинг кўпгина ноқулайликлари (фойдали иш коэффициентининг паст бўлиши ва атроф муҳитни ифлослантириши) ёқилғи элементларида осон бартараф этилишига олиб келиши кутилади.



X.6-расм. Оксидловчи ва қайтарувчи орасидаги реакция ҳисобига ишлайдиган электркимёвий генераторнинг соддалаштирилган схемаси: *1* ва *2*-электродлар, *3*-ток узатгичлар.

X.6.8. Металлар коррозияси

Металлар коррозияси ҳам оксидланиш-қайтарилиш жараёнидир. Табиатда кўп кузатиладиган темир буюмларнинг коррозияси одатда ҳаво кислороди ёки кимёвий жиҳатдан темир билан осон реакцияга киришадиган (яъни актив металлмаслар, кислоталар ва бошқалар) моддалар ва ҳаво нами иштирокида юзага келади:

Оксидланиш жараёни $Fe_{(к)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e,\ E^0 = -0{,}44$ В

Қайтарилиш жараёни $0{,}5\ O_{2(г)} + H_2O_{(с)} \xrightarrow{-2e} 2HO^-,\ E^0 = 0{,}80$ В

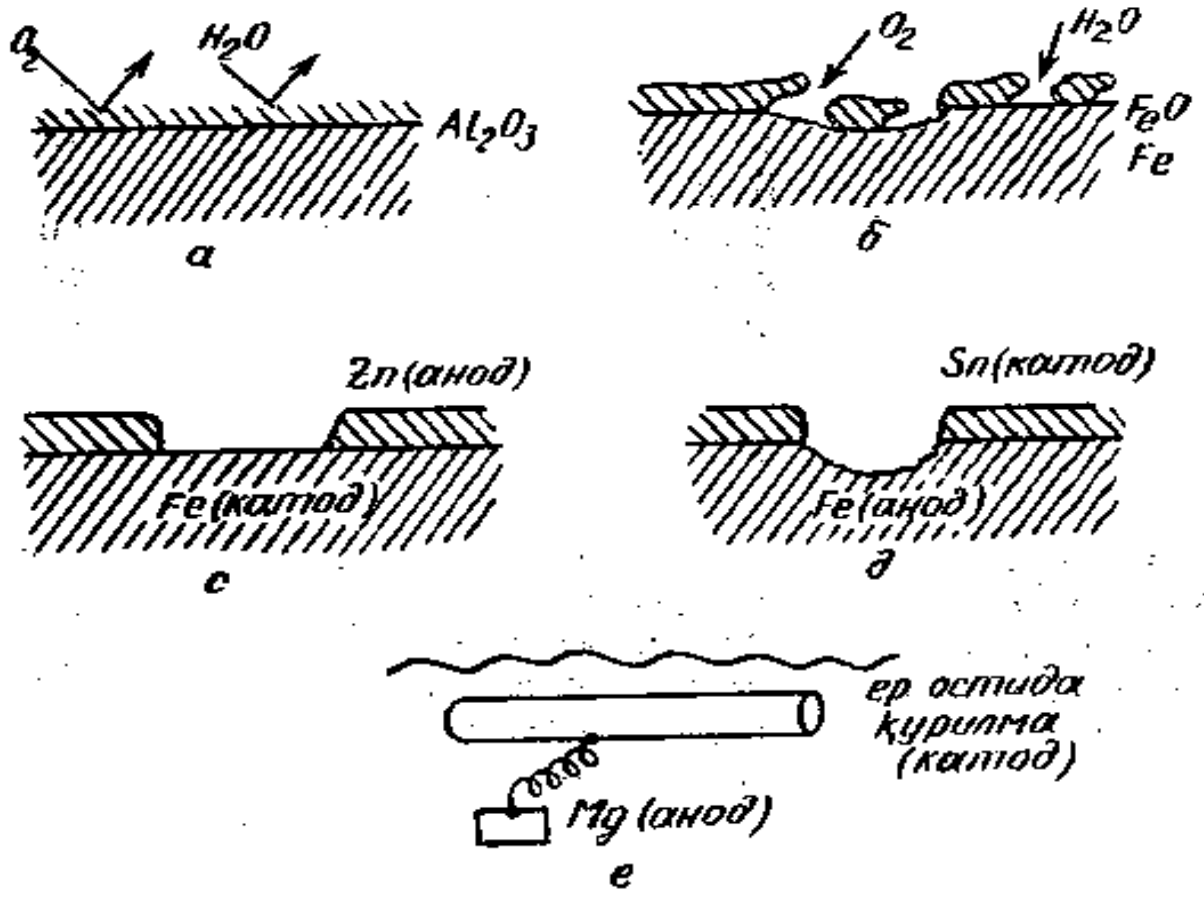
Металл юза қатламида $Fe(OH)_2$ ҳосил бўлади, лекин у осон H_2O ва кислород иштирокида оксидланиб:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

ҳосил қилади, у эса осон дегидратланади:

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH)_2 + H_2O$$

Ҳосил бўлган оксидланган қатламни темирнинг ички коррозияга ҳали учрамаган қатлами билан ёпишқоқлиги жуда ёмон. Ҳимоя хусусиятига эга бўлган, қатлам вазифасини бажарадиган оксидланган юза қатлам металл юзасини узлуксиз қоплаши лозим. Ҳисобларнинг кўрсатишича, металл оксидининг ҳажми металлнинг шу қисмдаги атомлар ҳажмидан бироз каттароқ бўлиши, яъни



X.7-расм. Коррозия турлари: *а* — металл (Al) билан оксид парданинг адгезияси металлнинг ички қисмларини коррозиядан сақлайди: *б* — темир юзасидаги ғовакли оксид парда металлни ички қисмларини оксидланишдан сақлай олмайди; *с* — темир юзасидаги рух қоплама қатлами шикастлангандан сўнг рух анод вазифасини бажаради, қоплама оксидланиб бўлгандан кейин темир кимёвий коррозияда қатнашади; *д* — қалайдан ясалган қоплама шикастлангандан кейин темир электркимёвий коррозияда қатнашади; *е* — ер ости қурилмаларини актив металл билан бирлаштирилганда темир қурилма катод ҳолида коррозиядан сақланган (протектор ҳимоя) бўлади.

$\frac{V\,(\text{оксид})}{V\,(\text{металл})} > 1$ бўлиши керак. Темир зангининг бу хусусияти тескари бўлиши сабабли, ички қатламлар коррозияси давом этаверади. Рух, алюминий, хром, никель ва бошқа металларнинг оксид қаватлари металл билан ёпишқоқлиги мустаҳкам бўлиши шу металларнинг ички қатламларини ҳимоя қилади (X.7а-расм).

Зичлиги кам бўлган оксид пардалар осон уқаланиб кетади, металлнинг ички қабатларига коррозия сабабчилари — кислород, CO_2 ва сув молекулаларига йўл очилади (X. 7б-расм).

Коррозиядан сақлаш чораларидан бири металл юзасига сув ва кислородга чидамли мойли бўёқлар суркаш

аҳамиятли, лекин улар ҳам узоқ вақт давомида ўз хусусиятларини сақлаб қола олмайдилар.

Аҳамияти катта бўлган бошқа чоралар электрокимёвий қонуниятларга асосланган. Металл буюмлар юзасини оксид пардалари мустаҳкам бўлган металл билан қоплаш кенг тарқалган. Темир юза қатлами рух қатлами билан қопланган буюмларнинг коррозияга чидамлиги яхши, чунки рухнинг стандарт потенциали билан темирникини таққосласак:

$$Fe^{2+}+2e \rightarrow Fe_{(к)} \qquad E^{\circ}=-0{,}44\ В\ (катод)$$
$$Zn^{2+}+2e \rightarrow Zn_{(к)} \qquad E^{\circ}=-0{,}76\ В\ (анод)$$

Улар бир биридан катта фарқ қилмайди, бу металлар бир бири билан контакт ҳолатида бўлганлиги сабабли бир бирига нисбатан гальваник жуфт вазифасини бажаради, бунда рух метали темирни коррозиядан сақлайди, (Х.7с-расм) рухни эса унинг мустаҳкам оксид пардаси коррозиядан сақлайди. Агар рух қопламаси озгина бўлса ҳам шикастланса, темир буюм кислород ва сув таъсирида коррозияга учрамайди, рух қоплама батамом тугагандан кейингина электрокимёвий жараён кимёвий жараёнга ўтади, яъни темирнинг коррозияси бошланади. Темир юзасида жуда оз миқдорда рух метали қолган бўлса ҳам унинг фарқи йўқ, жараён электрокимёвий қонуниятларига бўйсунади.

Темир буюмларни рухдан ташқари пассивроқ бўлган металлар , масалан, қалай билан қоплаш ҳам коррозиядан сақлашга ёрдам беради (Х.7д-расм) Бу ҳолда: $Sn^{2+}+2e \rightarrow Sn_{(к)}$; $E^{\circ}=-0{,}14$ В бўлиши бундай электрокимёвий коррозияда қоплама ўзи қатнашмайди, лекин у катод вазифасини бажарищи темирни оксидланишдан сақлай олмайди, фақат механик жиҳатдан оксидловчи ва сув билан темирни контактда бўлишидан сақлайди. Лекин, қоплама шикастланса ва темир юзасининг жуда ҳам кичик сатҳи очилиб қолса, у кислород ва сув билан контактда бўлса, энди коррозияга фақат темир учрайди, қоплама қалай қавати сақланиб туради, жараён темир тугагунча давом этиши шубҳасиз. Бундай қоплама остидаги темирнинг коррозияси электрокимёвий жараён бўлгани сабабли тоза, қопланмаган темирнинг оддий кимёвий коррозиясидан фарқ қилади ва энг муҳими шундаки, бундай темирнинг коррозияси қопланмаган темирникига нисбатан тезроқ содир бўлади.

Ер остида ўрнатилган темирдан ясалган қурилмалар (газ, сув, нефть қувурлари ва бошқалар) тупроқ таркиби-

даги агрессив моддалар (тупроқ коррозияси) (X. 7е-расм) ёки дайди доимий ток таъсирида ҳам (электрокоррозия) юзага келади. Бундай токнинг пайдо бўлишига доимий ток манбаи ҳисобига ишлайдиган транспорт (трамвай, метро, темир йўл) воситалари сабабчи бўлади.

Коррозияга қарши кураш чоралари бир неча хил бўлади:

а) металлнинг юза қатламини бошқа металл атомлари билан бойитиш;

б) юқорида айтилгани каби металл қопламалар ясаш;

в) электрокимёвий ҳимояни амалга ошириш;

г) металлмаслар (бўёқ, лак, полимерлар) қопламасини амалга ошириш;

д) коррозияга олиб келувчи муҳитни ўзгартириш (коррозияни сусайтирадиган ёки батамом тўхтадиган ингибиторлар — альдегидлар, гетероциклик бирикмалар, баъзи аминларни қўшиш) каби чоралари кўринади;

е) коррозиядан сақлаш учун баъзан протектор ҳимояни амалга ошириш қулай бўлади. Масалан, денгиз кемаларининг энг муҳим қисмлари (масалан, двигатель винти) сув остида электролит хусусиятига эга бўлган тузлар коррозияни осонлаштиради. Бундай турдаги коррозиядан сақлаш учун темирдан актив бўлган металл (масалан, магний қотишмалари, рух бўлакчалари) билан сув орқали гальваник жуфт ҳосил қилинади, бунда темир катод вазифасини бажаради, коррозияда анод емирилади.

X.6.9. Электролиз

Қиздириб суюқлантирилган электролит ёки унинг сувдаги эритмаси орқали электр токи ўтганда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёни электролиз деб аталади.

Маълумки, ҳар қандай электролит эритмаси катион ва анионлардан ташкил топган бўлади. Катион ва анионлар эритмада тартибсиз ҳаракатда бўлади. Агар ана шундай эритмага мусбат ва манфий электродлар (анод ва катод) туширилса эритмадаги ионлар ҳаракати маълум тартибга киради: анионлар анодга, катионлар катодга томон ҳаракат қилади. Катионлар катодга бориб, ундан электрон олади, анионлар эса аксинча ортиқча электронларни анодга беради; катодда қайтарилиш, анодда оксидланиш жараёни содир бўлади. Натижада, электролиз маҳсулотлари эркин ҳолда ажралиб чиқади ёки ўзаро (ёки эритувчи би-

лан) кимёвий реакцияга киришади. Кўпинча, туз, кислота ва ишқорлар электролиз қилинганда, ўша моддалар таркибига кирган элементлар ажралиб чиқмасдан, катодда водород ва анодда кислород ажралиб чиқади. Масалан, K_2SO_4, KNO_3, KOH, H_2SO_4 каби моддаларнинг эритмалари электролиз қилинганда водород ва кислород ажралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, эритмада электролит ионлари билан бирга сув ионлари (H^+ ва OH^-) ҳам бўлиб, водород ионлари катодга, гидроксид ионлари эса анодга томон ҳаракат қилади. Шундай қилиб, катодга икки ион: металл иони ва водород иони келиб нейтралланиши мумкин. Булардан қайси бирининг аввал нейтралланиши уларнинг стандарт потенциалига, концентрациясига ва баъзан электрод қандай моддадан иборатлигига боғлиқ бўлади. Умуман, **металл ўз электронларини қанча осон берса, унинг ионлари шунча қийин нейтралланади.** Шу сабабдан, металларнинг кучланишлар қаторида водороддан чапда турган K, Na, Ca, Mg ва Al металларининг бирикмалари электролиз қилинганда катодда газ ҳолатидаги водород ажралиб чиқади;

$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

чунки бу металларнинг стандарт электрод потенциаллари билан водороднинг потенциали орасида катта фарқ бор. Водород ажралиб чиққан сари эритмадаги сувнинг янги молекулалари диссоциланаверади, бунинг натижасида катод яқинида гидроксид ионлари тўпланиб, эритма ишқорий реакцияга эга бўлади. Шу сабабли ош тузи эритмаси электролиз қилинганда катод яқинида NaOH ҳосил бўлади. Натрийга нисбатан инерт бўлган электродларда (масалан, платинада) аввал натрийнинг зарядсизланиши мумкин эмас. Лекин катод натрийга нисбатан индифферент бўлмаса, катодда натрий ажралиб чиқа олади; масалан, ош тузи эритмасини электролиз қилишда катод сифатида симоб электрод ишлатилса, катодда натрий амальгамаси ҳосил бўлади.

Металларнинг кучланишлар қаторида рух билан водород орасидаги металлар бирикмаларининг электролизи жуда ажойиб боради. Масалан, рух хлорид эритмаси электролиз қилинганда, назарий жиҳатдан олганда, рух ажралиб чиқмаслиги лозим эди, чунки рухнинг стандарт потенциали $E^\circ = -0{,}76$ В. Ваҳоланки, катодда рух ажралиб

чиқади. Бунинг сабаби шундаки, рух электродда водород ажралиб чиқиши қийинлашади.

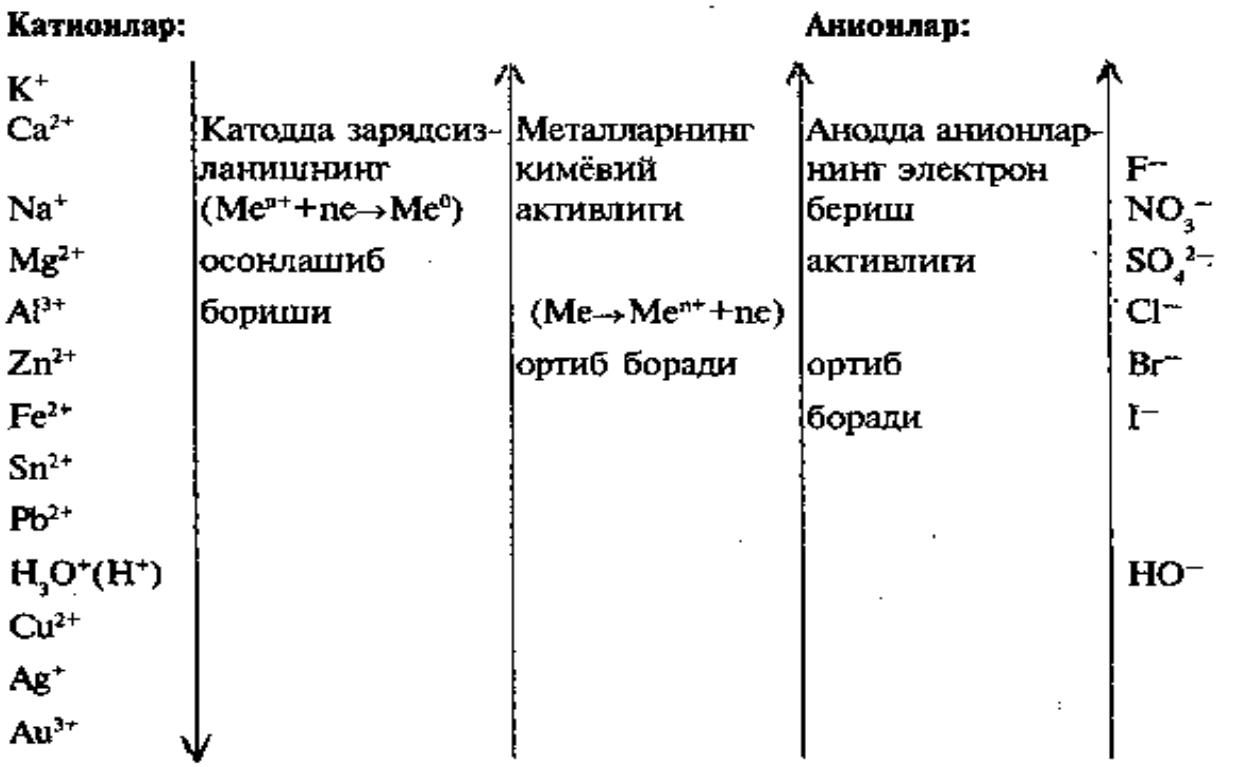
Темир, никель бирикмаларининг электролизида ҳам шу ҳодиса юз беради. Буларда ўта кучланиш ҳодисаси катта роль ўйнайди.

Маълумки, манфий ионлар, шу жумладан, гидроксид ионлари ҳам, анодга томон ҳаракат қилади. Агар манфий ион таркибида кислород бўлса (масалан, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ва ҳоказо), электролиз вақтида анодда газсимон кислород ажралиб чиқади. Бунинг сабаби гидроксид ионларининг зарядсизланишидир:

$$4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Гидроксид ионлари парчаланган сари сувнинг янги молекулалари диссоциланаверади: натижада анод яқинида водород ионларининг концентрацияси ортиб кетади.

Катион ва анионларнинг электродларда қайтарилиши (катодда) ва оксидланиши (анодда) маълум тартибга эга. Баъзи катион ва анионларнинг электрокимёвий қатори қуйидаги тартибга эга:



Бу қаторлардаги бошқа ионларнинг ўрнини X.1 ва X.2-жадваллардан топиш мумкин. Схемаси $Me \rightarrow Me^n + ne$

бўлган жараёнлар, одатда анод металлардан ясалган ҳолда кузатилади ва бу жараён катодда бўладиган реакциянинг тескарисидир. Катодда содир бўладиган реакцияларда катионнинг сув молекулалари билан гидратланиш энергияси ҳисобга олиниши керак, масалан, натрий кальцийдан электрокимёвий қаторда пастроқда жойлашган бўлса ҳам, натрий сув билан кальцийга нисбатан активроқ таъсирлашади. Бунинг сабаби сифатида кальций бирикмалари сувда натрийникига нисбатан камроқ эриши ҳам бўлиши мумкин, шу туфайли металларни сув билан таъсирлашиш тезлиги ҳосил бўлган моддаларнинг эриш тезлиги билан ҳам боғлиқ бўлиши керак.

Алюминийнинг электрокимёвий қатордаги активлиги тажрибада кузатиладиган хусусиятидан каттароқ бўлиши керак, чунки унинг юза қабатидаги оксид парда металлнинг активлигидан кичик, агар шу парда бўлмаганда эди, амалда бу металл активроқ бўлар эди. Бу вазиятни қуйидаги тажрибада кузатиш мумкин: алюминий парчасининг юзасини қоплаган оксид пардадан симоб (II)-нитрат эритмаси билан ҳўллаб нам ҳавода қисқа вақтга қолдирилса, парча юзасида металлнинг сув буғи билан реакцияси натижасида $Al(OH)_3$ пўрсилдоқ пардасини эмас, парчаларини кузатиш мумкин. Юза қатлами оксид пардадан тозаланмаган алюминий буюмларнинг шундай шароитда жуда ҳам турғун бўлишига ҳеч ким шубҳаланмайди.

Катод вазифасини бажарадиган металл табиати юқорида келтирилган қаторга таъсир қилиши мумкин. Агар катод сифатида симоб олинса, унда водород ионининг зарядсизланиши катод сифатида платина ёки графит бўлган ҳолларга нисбатан қийинроқ содир бўлади. Натрий иони симоб катодда водород ионига нисбатан осонроқ зарядсизланади, чунки жараёнда ҳосил бўладиган натрий метали симобда эриб амальгама ҳосил қилади. Водород молекуласи бундай хоссага эга эмас. Шу сабабли симоб электрод ёрдамида саноатда натрий ишқорини унинг хлориддан электролиз қилиб олиш анча қулай усул ҳисобланади.

Таркибида кислород бўлмаган анионлар (масалан, Cl^-, Br^-, S^{-2}) электролиз жараёнида ўз зарядини йўқотиб, эркин ҳолда (хлор, бром, олтингугурт ҳолида) ажралиб чиқади. Баъзан электролиз жуда мураккаб боради. Масалан, сульфат кислотанинг концентрланган эритмалари электролиз қилинганда, анодда кислород ажралиб чиқмасдан, балки мураккаб таркибли персульфат кислота $H_2S_2O_8$ ҳосил бўлади:

$$2SO_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S_2O_8^{2-}$$

Электролиз жараёнида бирламчи ва иккиламчи ҳолатлар боради. Электр токи таъсирида ионларнинг электрон бириктириб олиш ёки электрон бериш ҳодисаси **бирламчи жараёндир.** Лекин кўпинча, бирламчи жараён натижасида ҳосил бўлган нейтрал заррачалар **иккиламчи жараёнга,** яъни кимёвий жараёнга учрайди. Масалан, HCl эритмасининг электролизида қуйидаги бирламчи ва иккиламчи жараёнлар содир бўлади:

Бирламчи жараён	**Иккиламчи жараён**
катодда: $H^+ + e \rightarrow H$	$H + H \rightarrow H_2$
анодда: $Cl^- e \rightarrow Cl$	$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$
	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$

Электролиз вақтида содир бўладиган иккиламчи жараёнлар турли моддаларни электрокимёвий усул билан олишда, металларни занглашдан сақлаш учун зангламас металлар билан гальваник усулда қоплашда (никеллаш, кадмийлаш ва ҳоказо) катта аҳамиятга эга; масалан, катод сифатида сиртига никель юритилиши керак бўлган жисм, анод сифатида эса никель метали олиниб $NiSO_4$ эритмаси электролиз қилинса, никель ажралиб чиққанлигидан катод сирти никель метали билан қопланади, анод эса эриб $NiSO_4$ га айланади. Натижада, эритмадаги $NiSO_4$ нинг миқдори ўзгармай қолади.

Электролиз қонунлари

Электр энергияси таъсирида вужудга келадиган кимёвий жараёнлар унуми билан электр токи ўртасида миқдорий боғланиш борлигини дастлаб (1836 йилда) инглиз олими М. Фарадей аниқлади. М. Фарадей фанга электрод, анод, катод, анион, электролит, электролиз тушунчаларини киритди. Бу атамалар ҳозирга қадар қўлланилиб келади. Фарадей ўз тажрибаларини бажаришда бир неча гальваник элементни кетма-кет улаб, батарея ҳосил қилди: электролиз қилишда ана шу батареядан электр токи манбаи сифатида фойдаланди. У ўз текширишлари натижасида қуйидаги электролиз қонунларини кашф этди:

I. Фарадейнинг 1 қонуни. *Электролиз жараёнида электродда ажралиб чиқадиган модданинг масса миқдори эритмадан ўтган электр токи миқдорига тўғри пропорционал бўлади.*

Агар электродда ажралиб чиққан модданинг массасини m, электр миқдорини Q билан, ток кучини I, вақтни τ билан ишораласак, Фарадейнинг I-қонуни қуйидагича ёзилади:

$$m=KQ=KI\tau \qquad (X.9)$$

бу ерда: K — айни элементнинг электрокимёвий эквиваленти ($г \cdot Кл^{-1}$), яъни эритма орқали 1 кулон электр токи ўтганда ажралиб чиқадиган модда массаси.

2. Фарадейнинг 2-қонуни. *Агар бир неча кетма-кет уланган электролизердаги электролит эритмаси орқали бир хил миқдорда электр токи ўтказилса, электродларда ажралиб чиқадиган моддаларнинг масса миқдорлари ўша моддаларнинг кимёвий эквивалентларига пропорционал бўлади.*

Бир идишга $AgNO_3$, иккинчи идишга HCl, учинчи идишга $CuSO_4$, тўртинчи идишга $FeCl_3$ эритмалари солиниб, ҳар қайси идишга бир хил моддадан ясалган ва бир хил катталикдаги икки электрод туширилиб, барча электродлар бир-бири билан кетма-кет уланиб электродларга ток берилса, система орқали 96485 кулон ёки 26,8 ампер-соат электр токи ўтганда, биринчи идишда 108 г кумуш ва 8 г кислород, иккинчи идишда 1 г водород ва 35,46 г хлор, учинчи идишда 31,8 г мис ва 8 г кислород, тўртинчи идишда эса 18,66 г темир ва 35,46 г хлор ажралиб чиқади. Фарадейнинг 2-қонуни $K = \frac{1}{96485} \cdot Э$ формула билан ифодаланади. Унинг биринчи ва иккинчи қонунлари учун $m = \frac{Э \cdot I \cdot t}{96485}$ ифода келиб чиқади. Бу ерда, Э — модданинг кимёвий эквиваленти. Электролиз вақтида асосий жараёндан ташқари турли қўшимча ҳодисалар ҳам содир бўлиши сабабли маълум миқдор электр токи ўтказилганида электродларда ажралиб чиқадиган модда миқдорлари Фарадей қонунлари билан ҳисобланадиган миқдордан камроқ бўлади. Шунга кўра «электролиз унуми» ёки «токга нисбатан унум» деган тушунча киритилган:

$$h = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \qquad (X.10)$$

бу ерда: m_1—амалда ажралиб чиққан модда миқдори, m —назарий миқдор, яъни $m = \frac{Э \cdot I \cdot \tau}{96485}$. Бинобарин, $h = \frac{m_1 \cdot 96485}{Э \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\%$ га эга бўламиз.

Мисол. Мис тузи эритмасини 50 ампер ток билан 5 соат электролиз қилинганда 275 г мис ажралиб чиққан. Электролиз жараёнининг унумини топинг.

Ечиш: $m = \frac{Э \cdot I \cdot \tau}{96485} = \frac{31{,}8 \cdot 50 \cdot 5 \cdot 60 \cdot 60}{96485} = 296{,}62$ г

$h = \frac{275}{296{,}62} 100\% = 92{,}7\%$

Электролиз жараёнининг техникада ишлатилиш соҳалари

1. Суюқлантирилган натрий хлориддан натрий метали ва хлор олиш.

2. Симоб катодда ош тузи эритмасини электролиз қилиб натрий ишқор ва хлор олиш.

3. Натрий гипохлорити ва хлоратини олиш.

4. Калий сульфат ёки сульфат кислота қўшилган сувни электролиз қилиб водород олиш.

5. Бокситнинг криолитдаги суюқланмасидан алюминий олиш.

6. Алюминийдан ясалган буюмларни юза қатламларини анод қисман оксидлаш ва рангли қабатлар ҳосил қи-лиш.

7. Етарли даражада тоза бўлмаган мис, никель бўлакларидан анод ясаб уларни катодда тоза ҳолда ажратиб олиш (рафинация жараёни).

8. Металл буюмлар юзасини коррозияга чидамли металлар (хром, никель, ва бошқалар) қатлами билан қоплаш.

Савол ва топшириқлар

1. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг бошқа турдаги реакциялардан фарқи нимада?

2. Натрий карбонатдан CO_2 олиш учун нитрат кислотани қўллаш мумкин, лекин SO_2 ни калий сульфитдан олиш учун шу кислотани қўллаш мумкинми? Сабабини тушинтиринг.

3. Таркиби $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS$ (ёки Cu_2FeSnS_3) бўлган минерални концентрланган нитрат кислота билан оксидлашда Cu^{2+}, Fe^{3+}, SnO_2 ва SO_2 ҳосил бўлишини ҳисобга олган ҳолда реакция тенгламасининг стехиометрик коэффициентларини молекуляр-ионли схема асосида танланг.

4. Водород пероксид билан калий перманганат орасидаги реакцияни қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4=2MnSO_4+5O_2+K_2SO_4+8H_2O$
$2KMnO_4+7H_2O_2+3H_2SO_4=2MnSO_4+6O_2+K_2SO_4+10H_2O$
$2KMnO_4+9H_2O_2+3H_2SO_4=2MnSO_4+7O_2+K_2SO_4+12H_2O$

Бундай тенгламаларни шу тарзда давом эттириш мумкинми? Бунинг сабабини тушунтиринг.

5. Натрий тиосульфат билан гипохлорит кислота орасидаги реакцияни икки хил тенглама билан ифодалаш мумкин:

$HClO+Na_2S_2O_3=Na_2SO_4+S+HCl$
$HClO+4Na_2S_2O_3=3Na_2SO_4+NaCl+5S+NaOH$

Шу реакция тенгламаларида турлича коэффициентлар танлаш мумкинлигини қандай тушунтириш мумкин?

6. Эритмадаги Fe^{3+} металл ҳолдаги темир билан қуйидаги тенглама бўйича реакцияда қатнашади:

$$2Fe^{3+}+Fe=3Fe^{2+}$$

Шунга ўхшаш реакция Fe^{3+} ва мис орасида содир бўладими?

7. Мис электродни 0,1; 0,01 ва 0,001 молярли мис сульфат эритмасига туширилганда ҳосил бўладиган электрод потенциали қийматларини ҳисобланг ($E^\circ_{Cu/Cu^{2+}}=0,34$ В).

8. $MnSO_4$ эритмасига туширилган марганец электроднинг потенциали — 1,1 В бўлса, эритмадаги Mn^{2+} ионининг концентрациясини ҳисобланг.

9. Никель электродни хром (III)-хлорид эритмасига туширилганда никель эритмага, хром электродга ўтиши мумкинми? Ёки тескари вазият — никель (II)-эритмасига хром электрод туширилса никель иони электродда ажралиши, хром эритмага ўтиши мумкинми?

XI БОБ

КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР

XI.1. Умумий тушунчалар

Узоқ вақт олиб борилган тадқиқотлар натижасида XIX асрнинг охирларига келиб, барча кимёвий бирикмалар икки туркумга бўлинди: буларнинг бири атомли (ёки содда) бирикмалар ва иккинчиси **молекуляр** (ёки мураккаб) **бирикмалар** номини олди. Кейинроқ биринчи хил

бирикмалар **биринчи тартибдаги бирикмалар,** иккинчиси эса **юқори тартибдаги бирикмалар** деб аталди. $CuCl_2$, BF_3, NH_3, $FeCl_3$ каби моддалар биринчи тартибдаги бирикмалар қаторига киритилди; уларнинг ҳосил бўлиши валентлик қоидасига бўйсунади. Юқори тартибдаги бирикмалар бирор содда бирикманинг бошқа содда бирикма билан ўзаро бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан, мис хлорид эритмасига аммиак таъсир эттирилганда бу икки содда бирикмадан молекуляр бирикма ҳосил бўлади:

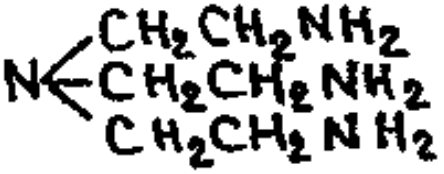
$$CuCl_2+4NH_3 \rightarrow CuCl_2 \cdot 4NH_3$$

Вақт ўтиши билан юқори тартибдаги бирикмаларнинг сони кўпайиб борди. Кейинчалик, юқори тартибли бирикмаларнинг нисбатан барқарорлари комплекс (координацион) бирикмалар деб аталади. Тассэр 1798 йилда биринчи бўлиб комплекс бирикма ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$) ни ҳосил қилди. Комплекс бирикмаларни ўрганиш шуни кўрсатдики, комплекс ҳосил бўлиш ҳодисаси айрим элементлардагина учрамасдан, балки Д. И. Менделеев даврий системасининг кўпчилик элементларига хос бўлган ҳодисадир.

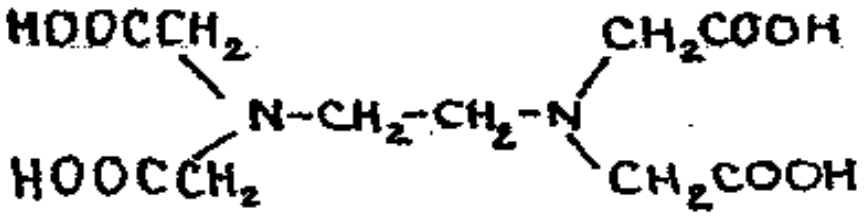
Координацион бирикма шундай бирикмаки, унинг молекуласи ёки иони марказий ион ёки атомга эга бўлиб, буни бир неча ион ёхуд молекулалар, яъни лигандлар қуршаб туради.

Ҳозиргача координацион бирикмаларга аниқ таъриф берилмаган. Академик Ю. Н. Кукушкин комплекс бирикмаларга қуйидаги таърифни берди: «Комплекс бирикма деганда кристалл ҳолатда бўлмасин, эритмада бўлмасин, таркибида лигандлар билан қуршалган марказий атоми мавжуд бирикмаларни тушунмоқ керак».

Лиганд марказий атом атрофида битта ёки бир неча ўрин эгаллаши мумкин. Масалан: Cl^-, Br^-, I^-, CO, H_2O, NH_3 каби лигандларнинг ҳар бири биттадан ўрин олади. Улар **монодентат лигандлар** дейилади. Оксалат ион $C_2O^{2-}_4$ нинг ҳар бири иккита ўрин олади, шунингдек этилендиамин — $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ (*En*) ҳам иккита ўрин олади. Булар **бидентат лигандлар** дейилади. Диэтилентриамин $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$ **уч дентатли лиганд** ҳисобланади.

Тўрт дентатли лиганд учун β, β′, β″ — триаминотриэтиламин (трэн) — 

таркибли моддани кўрсатиш мумкин. Полидентат лигандлар таркибида иккитадан ортиқ донор атом бўлади. Этилендиаминтетраацетат кислота (ЭДТАК)



гексадентатли лиганд ҳисобланади.

Комплекс бирикма ҳатто эритмаларда ҳам мустақиллигини сақлаб қолишга интилади, ионларга ҳам диссоцилланади. Марказий ионининг мусбат заряди уни қуршаб турган лигандлар манфий зарядлари йиғиндисидан ортиқ бўлса, бундай комплекс — катион комплекс, марказий ионнинг заряди уни қуршаб турган лигандлар зарядларининг йиғиндисидан кичик бўлса, анион комплекс, марказий ионнинг заряди билан лигандлар зарядларининг йиғиндиси орасидаги айирма нолга тенг бўлса, нейтрал комплекс деб аталади.

Комплекс бирикмалар табиатда кўп тарқалган. Масалан, ўсимликларнинг яшил қисмида бўладиган ва фотосинтезни амалга оширадиган модда — хлорофилл магнийнинг координацион бирикмасидир, тирик ҳужайраларни кислород билан таъминлаб турувчи модда — қон гемоглобини темирнинг координацион бирикмасидир. Жуда кўп минераллар, алюмосиликатлар координацион бирикмалардан иборат.

Координацион бирикмалар ҳосил қилиш учун бирикиш, алмашиниш, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланилади.

Ҳосил қилинган координацион бирикмани реакцион аралашмадан ажратиб олиш ҳам катта аҳамиятга эга. Бунинг учун: 1) эритувчини буғлатиб концентрланган реакцион аралашма ҳосил қилиб, уни муз ва туз аралашмаси билан совутиб ёки унга шу модданинг кичик кристалларини ташлаб, координацион бирикмани кристаллга ўтказишдан; 2) реакцион аралашмага координацион бирикмани эритмайдиган, лекин координацион бирикманинг ҳосил бўлишида иштирок этган эритувчи билан яхши ара-

лашадиган бошқа бирор эритувчидан оз-оз қўша бориб чўктиришдан ва экстракция усулидан фойдаланилади. Баъзан комплекс бирикма жуда тез ҳосил бўлади. Масалан, $CuSO_4$ эритмасига NH_4OH эритмаси қўшилиши биланоқ тўқ кўк тусли комплекс $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ҳосил бўлади. Реакцион аралашмага этил спирт қўшиб, бу координацион бирикмани кристалл ҳолида ажратиб олиш мумкин. Бу бирикмада Cu^{2+} марказий ион, NH_3 молекулалари эса лигандлир. Лекин баъзан координацион бирикма ҳосил қилиш учун тажрибани узоқ вақт маълум шароитда олиб боришга тўғри келади. Баъзан, бир координацион бирикма ҳосил қилиш учун аввал шу элементнинг бошқа координацион бирикмасини олиб, сўнгра у билан тегишли реакцияларни ўтказиш натижасида мўлжалланган бирикма ҳосил қилинади. Масалан, $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ таркибли координацион бирикма олиш учун $K_3[RnCl_6]$ нинг сувдаги эритмасини $K_2C_2O_4$ эритмаси билан 100° С да 2 соат қиздиришга тўғри келади.

Ҳозирда металлар координацион бирикмасини тайёрлаш учун с у в с и з э р и т м а л а р кўп ишлатилмоқда. Масалан, $CrCl_3$ нинг сувдаги эритмасига этилендиамин $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ қўшиб $CrCl_3 \cdot 3En$ таркибли координацион бирикмани ҳосил қилиб бўлмайди, лекин эфирдаги эритмада бу комплексни ҳосил қилиб кристалл ҳолида ажратиб олиш мумкин.

Баъзан эритувчилар аралашмасидан фойдаланиш яхши натижа беради. Масалан, дипиридилнинг спиртдаги эритмасини $FeCl_2$ нинг сувдаги эритмасига қўшганимизда $[FeDip_3]Cl_2$ таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади.

Комплекс бирикмалар ўзига хос суюқланиш ва қайнаш температурасига, ҳамда маълум эритувчиларда эриш хусусиятига эгалиги, масалан, сувда эрувчанлиги билан оддий моддалардан ажралиб туради.

Булар ичида тадқиқотчилар эътиборини ўзига жалб этадиганлари қаторига координацион бирикмаларнинг ранги, электр ўтказувчанлиги, оксидланиш—қайтарилиш хоссалари, ранг-баранглиги, магнит ва бошқа хоссалари киради.

Комплекс ҳосил қилувчи система рангининг ўзгаришини текшириш орқали кўпинча бирикма таркибини ва унинг барқарор ёки беқарор эканлигини аниқлаш мумкин. Комплексларнинг инфрақизил нур ютишини ўрганиш орқали бирикма таркибидаги атомларларо боғланиш характерини билиб олиш мумкин.

XI.2. Координацион бирикмаларни олиш

Координацион бирикмалар олишда қуйидаги синтез усулларидан фойдаланилади:

1) мувозанатли ва 2) генеалогик синтезлар.

Мувозанатли синтезда асосий ролни термодинамик муносабатлар бажаради. Бунда «маҳсулотлар» энергетик манфаат жиҳатидан дастлабки моддалардан кўра афзалроқ бўлиши керак. Бунда реакцияларнинг механизми иккинчи даражали ҳисобланади, баъзан «махсулотларнинг» тузилиши дастлабки моддаларнинг тузилишидан умуман бошқача бўлиши мумкин.

Мувозанатли синтезни олиб бориш учун қуйидаги шартларга риоя қилиш керак.

1. Координацион бирикма ҳосил бўлиш мувозанат жараёнини таъминлаш учун зарурий ҳарорат ва бошқа шароитлар танлаш;

2. Мувозанатни маҳсулотлар ҳосил бўлиш томонига қарата силжитиш чораларини излаш;

3. Зарурият бўлса, дастлабки моддалар энергиясини имкони борича ошириш;

4. Агар координацион бирикма ҳосил қилиш жараёни маҳсулотни сақлаш мумкин бўлмаган шароитда амалга оширилган бўлса, «мувозанатни яхлатиш» усули танланади.

Генеалогик синтезда маҳсулотнинг тузилиши дастлабки моддалар тузилишига ўхшаш бўлади. Бунда реакция механизми муҳим аҳамиятга эга. Бу ҳолда ҳам маҳсулотнинг энергетик жиҳатдан афзаллиги имкони борича ўз кучини сақлаб қолади.

Генеалогик синтезларни ўтказиш ҳам дастлабки моддалар каттароқ энергияга эга бўлишига, ҳарорат танлашга, яроқли катализатор ишлатишга, реакция маҳсулотини сақлаб қолиш шароитини танлашга эътибор берилади. Иккала усулда ҳам маҳсулотни тозалаш, уни ажратиб олиш, кимёвий анализ қилиш каби ишларни тўлиқ бажариш талаб қилинади. Синтез ишининг барча босқичларини тафтиш этиб боришда физик-кимёвий изланиш усуллари, қисқа тўлқинли спектроскопия, ядро магнит резонанс (ЯМР) усуллари катта ёрдам беради.

Мувозанатли синтезда Гиббс энергиясининг ўзгариши

$$\Delta G = -RT\ln K_м + RT\Sigma n_i \ln C_i \qquad (XI.1)$$

манфий қийматга эга бўлиши керак. Бу ерда: $K_м$ — реакциянинг мувозанат доимийси, n_i — стехиометрик коэффи-

циентлар; Ci — i модданинг концентрацияси. Ле Шателье қоидасига мувофиқ, температура кўтарилганда эндотермик реакция маҳсулотларининг унуми ортади; босим оширилганида ҳажм камаядиган томонга йўналган реакция маҳсулотлари унуми ортади; дастлабки моддалар концентрацияси оширилганида координацион бирикмаларнинг ҳосил бўлиши кучаяди. Яна шуни айтиб ўтишимиз керакки, бундай координацион бирикмалар ҳосил қилишда берилган моддаларнинг бир-бирида эрувчанлигини текшириш натижаларидан ва моддалар системасининг ҳолат диаграммасидан кенг фойдаланилади. Бундай диаграммаларга асосланиб, координацион бирикманинг ҳосил бўлишидаги концентрациялар соҳаси аниқланади. Масалан, $ZnCl_2$—глицин (NH_2CH_2COOH) ва сувдан иборат системанинг 50° даги эрувчанлик диаграммасига асосланиб, бу системада учта бирикма: $ZnCl_2 \cdot NH_2CH_2COOH$, $ZnCl_2 \cdot 2NH_2CH_2COOH$ ва $ZnCl_2 \cdot 3NH_2CH_2COOH$ ҳосил бўлиши аниқланган.

Координацион бирикмалар ҳосил қилишни маълум температура шароитида амалга оширишда кўпинча термогравиметрик текшириш (яъни системадан енгил учувчан лиганд чиқиб кетиши туфайли модда массасининг вақт ва температура ортиши билан камайишини аниқлаш) натижаларидан ҳам фойдаланилади.

Координацион бирикмалар ҳосил қилиш учун мисоллар

1. Сувсиз тузлар ($CuSO_4$, $NiSO_4$, $CoCl_2$) сув билан ўзаро таъсирлашганида кристаллгидратларга (масалан, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) айланади. Бу тузларнинг сувдаги эритмаларида $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ва $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ таркибли комплекс ионлар мавжуд.

2. Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} ва Co^{2+} ионларининг тузлари эритмасига алоҳида-алоҳида пробиркаларда озгинадан NaOH эритмаси қўшилганда эритмада металларнинг гидроксидлари чўкмага тушади. Пробиркаларга мўл миқдорда NaOH эритмаси қуйиб чўкмаларни эритилади, натижада ҳар бир эритмада $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$, $[Co(OH)_4]^{2-}$ таркибли гидроксо координацион бирикмаларнинг ионлари ҳосил бўлади.

3. Cu^{2+}, Zn^{2+} ва Ni^{2+} тузлари эритмасига концентрланган аммиак эритмасидан қўшилади. Ҳосил бўлган металл гидроксидлар мўл миқдордаги аммиак эритмасида эрити-

лади. Натижада $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$, $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ таркибли бирикмалар ҳосил бўлади.

4. Икки идишдаги Zn^{2+} ва Cd^{2+} тузларининг эритмаларига Na_2SO_3 нинг концентрланган эритмасидан бир неча томчи солиб $ZnSO_3$ ва $CdSO_3$ ларнинг чўкмаларини ҳосил қилинади. Сўнгра иккала пробиркага мўл миқдорда Na_2SO_3 эритмаси қўшсак, $[Zn(SO_3)_2]^{2-}$ ва $[Cd(SO_3)_2]^{2-}$ таркибли координацион бирикмаларнинг ионлари ҳосил бўлади.

Одатда, координацион бирикма ҳосил бўлишини эритма ранги ёки моддалар эрувчанлигининг ўзгариши орқали кузатиш мумкин.

XI.3. Вернер назарияси

1893 йилда А. Вернер комплекс бирикмаларнинг тузилиши ҳақида янги назария яратди. Бу назария қуйидаги уч банддан иборат:

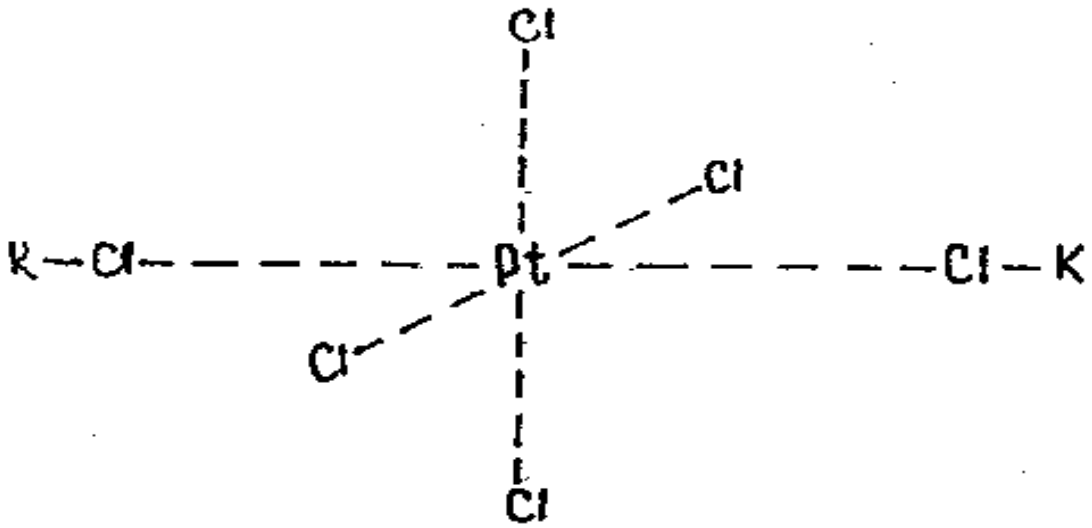
1) айрим элементлар ўзининг асосий валентликларидан ташқари, яна қўшимча валентлик намоён қила олади;

2) ҳар қайси элемент ўзининг асосий ва қўшимча валентлигини тўйинтиришга интилади;

3) марказий атомнинг қўшимча валентлиги фазода маълум йўналишга эга бўлади.

Вернер назарияси координацион назария деб аталади.

Вернернинг фикрича биринчи тартибдаги бирикмалар асосий валентлик ҳисобига, координацион бирикмалар эса қўшимча валентлик ҳисобига ҳосил бўлади. Масалан, $PtCl_4$ билан KCl бирикиб, $PtCl_4 \cdot 2KCl$ ни ҳосил қилганида Pt ва Cl ионлари ўзларининг асосий валентлигидан ташқари яна қўшимча валентлик намоён қилади:



бу ерда, туташ чизиқлар асосий валентликни, узлукли чизиқлар қўшимча валентликни кўрсатади. Ҳозирги замон термини билан айтганда асосий валентлик элементнинг айни бирикмадаги оксидланиш даражасини, қўшимча валентлик эса унинг координацион сонини кўрсатди. $PtCl_4 \cdot 2KCl$ да платинанинг асосий валентлиги 4 га, қўшимча валентлиги 6 га тенгдир.

Координацион бирикмадаги марказий атом билан бевосита бириккан лигандлар орасидаги барча боғланишлар сони марказий атомнинг координацион сони деб аталади. Координацион бирикмада марказий атом билан лигандлар орасидаги барча боғланишлар бир хил кучга эга бўлади.

Марказий ионнинг координацион сони 1 дан 12 гача бўлиши мумкин. Лекин 8 дан катта координацион сонлар кам учрайди. Бир валентли элементларнинг координацион сони кўпинча 2 га тенг бўлади; масалан: $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $K[Ag(CN)_2]$. Икки валентли элементларнинг координацион сони кўпинча тўртга, баъзан учга ва олтига тенг бўлади; масалан, $Na[PbI_3]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Уч ва тўрт валентли элементларнинг координацион сони асосан олтига тенг, масалан, $K_3[Fe(CN)_6]$. Беш валентли элементларнинг координацион сони 7 га тенг бўлади, масалан, $K_2[NbF_7]$.

Умуман шуни айтиб ўтиш керакки, айни элементнинг координацион сони элементнинг валентлигига, лигандлар эритмасининг концентрацияси ва марказий ион радиусининг лиганд радиусига бўлган нисбатига боғлиқ бўлади.

Магнуснинг кўрсатишига мувофиқ: $R_м:R_л=0{,}155$ бўлса, металлнинг координацион сони 2 га тенг; $R_м:R_л$ нисбати 0,155 дан 0,225 гача бўлса, металлнинг координацион сони 3 га тенг; бу нисбат 0,225 дан 0,414 гача бўлса 4 га; 0,414 дан 0,732 гача бўлса 6 га; 0,732 дан 1,37 гача бўлса 8 га тенг бўлади ($R_м$ — марказий ион радиуси, $R_л$ — лиганд радиуси).

Мисол. Алюминий иони Al^{3+} нинг радиуси 0,057 нм, фтор иони F^- нинг радиуси 0,313 нм. Алюминий ионнинг координацион сонини топинг.

Ечиш. $R_м:R_л=0{,}57:0{,}13=0{,}43$. Демак, Al^{3+} нинг бу бирикмадаги координацион сони 6 га тенг.

Марказий атом билан лигандлар координацион бирикманинг ички қаватини ташкил қилади. Масалан, $[CoCl_3 \cdot 6NH_3]$ да олтита аммиак кобальт билан бевосита бириккан бўлиб, учта хлор координацион бирикманинг

ташқи қаватига жойлашади; ташқи қаватдаги заррачалар ички сфера билан ионли боғланган бўлади. Масалан, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ни сувда эритилса, у тўртта ионга ажралади:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

Бу эритмадаги ҳамма хлорни кумуш нитрат билан AgCl ҳолида чўктириш мумкин.

$CoCl_3 \cdot 5NH_3$ таркибли координацион бирикманинг ички сферасига бешта аммиак молекуласи ва битта хлор иони жойлашади, иккита хлор иони ташқи сферада бўлади:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$$

Бу модда эритмада фақат учта ионга парчаланади. Унинг эритмасига кумуш нитрат қўшилганида ҳамма хлорнинг учдан икки қисмигина AgCl ҳолида чўкмага тушади.

$CoCl_3 \cdot 4NH_3$ таркибли координацион бирикма фақат иккита ионга парчаланади:

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl = [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^-$$

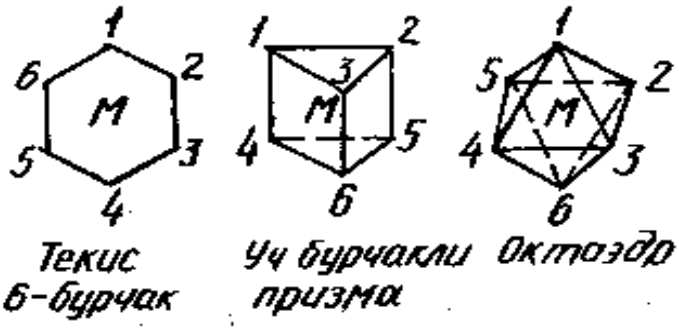
Бу модда эритмасига кумуш нитрат таъсир эттирилганда молекула таркибидаги хлорнинг фақат учдан бир қисми чўкади. $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ таркибли координацион бирикма алоҳида ўринни эгаллайди. Вернер назариясига биноан унинг формуласи $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ дир. У сувда эритилганда ионларга парчаланмайди, эритма электр токини ўтказмайди.

Вернер яна лиганднинг координацион сиғими деган тушунчани киритди. *Айни лиганд комплекснинг ички қаватида марказий ион атрофида неча жойни банд қилса, бу сон шу лиганднинг координацион сиғими деб аталади.* Масалан, $K_4[Fe(CN)_6]$ да CN^- ионининг координацион сиғими бирга тенг, чунки CN^- иони темир иони атрофидаги олтита ўриндан фақат биттасини банд қилади. $K_4[Fe(S_2O_3)_3]$ да ҳар қайси $S_2O_3^{2-}$ ионининг координацион сиғими иккига тенг. Шунингдек, этилендиаминнинг координацион сиғими ҳам иккига тенг. Координацион сиғимлари учга ва тўртга тенг бўлган лигандлар ҳам учрайди (сиғим—дентатлик деб ҳам юритилиши юқорида айтилган эди).

Вернер назариясининг учинчи банди комплекслар тузилишини стереокимёвий жиҳатдан ойдинлаштиради. Вернер координацион бирикмаларнинг фазовий тузилишини аниқлашда айни координацион бирикманинг назария

асосида топиладиган изомерлари сонини унинг ҳақиқатан мавжуд бўлган изомерлари сони билан таққослаш усулидан фойдаланди, чунки рентген нурлари кашф этилмасдан аввал молекулаларнинг фазовий тузилиши фақат ана шу йўл билан аниқланар эди.

Вернер фикрича, агар *M* нинг координацион сони 6 га тенг бўлса, комплекс ион ичида 6 та лиганд марказий иондан бирдек узоқликда бўлган олтита нуқтага жойлашади. Бу жойлашиш 1) текисликдаги олти бурчак шаклида (марказда *M*, бурчакларда эса лигандлар туради) ёки 2) фазовий тригонал призма ва 3) фазовий октаэдр шаклида бўлиши мумкин (XI. 1-расм).



XI.1-расм. Координацион сони 6 га тенг бўлган марказий атом учун лигандларнинг фазовий жойлашиши мумкин бўлган геометрик ҳолатлар.

MA_4B_2 ва MA_3B_3 тартибли комплекслар текис олти бурчакли шаклда учта изомерга, учбурчакли призма шаклида ҳам учта изомерга, октаэдрик шаклда эса иккита изомерга эга бўлиши керак. Тажрибанинг кўрсатишича MA_4B_2 ва MA_3B_3 ларнинг иккитадан изомери бор. Шундай қилиб, Вернер бу координацион бирикмалар октаэдрик тузилишга эга эканлигини кўрсата олди.

Бу фикр тўғри эканлиги кейинчалик бошқа тадқиқотлар асосида тасдиқланди. Яна шуни ҳам айтиб ўтамизки, А. Вернер назариясининг яратилишидан илгари кимё соҳасида С. Аррениуснинг электрокимёвий назарияси, Я. Вант-Гофф ҳамда Ле Бельнинг стереокимёвий тасаввурлари, Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системаси кашф этилган эди. Лекин бу тасаввурларга асосланиб координацион бирикмаларнинг, масалан, $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ $PtCl_2 \cdot 2NH_3$, $CuCl_2 \cdot 4NH_3$ нинг тузилишини изоҳлаб бўлмасди, чунки валентлик ҳақидаги классик назарияга мувофиқ $CoCl_3$, $PtCl_2$ ва $CuCl_2$ валентлик жиҳатдан тўйинган бирикмалар деб қаралар эди. Шу сабабдан А. Вернер назариясининг яратилиши кимё фанида катта кашфиёт сифатида қабул қилинди.

Координацион бирикмаларни текширишда чўктириш реакциялари ва электр ўтказувчанликдан кенг фойдаланилди. Булардан иккинчисини баён этамиз. Вернер координацион бирикмалар тузлари эритмаларининг молекуляр электр ўтказувчанлигидан фойдаланиб, координацион бирикмаларнинг нечта ионга парчаланишини аниқлай олди.

Таркибида 1 моль эриган модда бўлган эритманинг электр ўтказувчанлиги шу модданинг молекуляр электр ўтказувчаклиги деб аталади:

$$\mu = \kappa \cdot v \cdot 1000 \qquad (XI.2)$$

бу ерда: μ — эритманинг молекуляр электр ўтказувчанлиги, к — солиштирма (яъни 1 $см^3$ эритманинг) электр ўтказувчанлиги, v — таркибида 1 моль эриган модда бўлган эритма ҳажми.

Агар координацион бирикма эритмада фақат иккита ионга диссоциланса, $\mu \cong 100$ $Ом^{-1} \cdot см^3$ га яқин бўлади.

Агар координацион бирикма тузи учта ионга диссоциланса μ нинг қиймати 240 $ом^{-1} \cdot см^3$ га яқин бўлади. Тўртта ионга парчаланадиган координацион бирикма учун $\mu = 430$ $ом^{-1} \cdot см^3$ га тенг. Бешта ионга парчаланадиган тузларнинг молекуляр электр ўтказувчанлиги $\mu = 550$ $ом^{-1} \cdot см^3$ га яқин бўлади. Ноэлектролит моддалар учун μ нинг қиймати нолга яқин.

Бундай хулосалардан фойдаланиб, координацион бирикмаларнинг ички сферасида қайси ион туришини билиш ва унинг зарядини аниқлаш мумкин. Вернер ва Миолати катион координацион бирикма таркибига кетма-кет анионлар киритиш йўли билан катион координацион бирикмадан анион координацион бирикмаларга ўтилганида μ нинг қиймати, аввал, қарийб нолга қадар пасайиб, кейин ортишини жуда кўп мисолларда кўрсатдилар.

Масалан: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ учун $\mu = 431$ $ом^{-1} \cdot см^2$

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ учун $\mu = 246{,}4$ $ом^{-1} \cdot см^2$

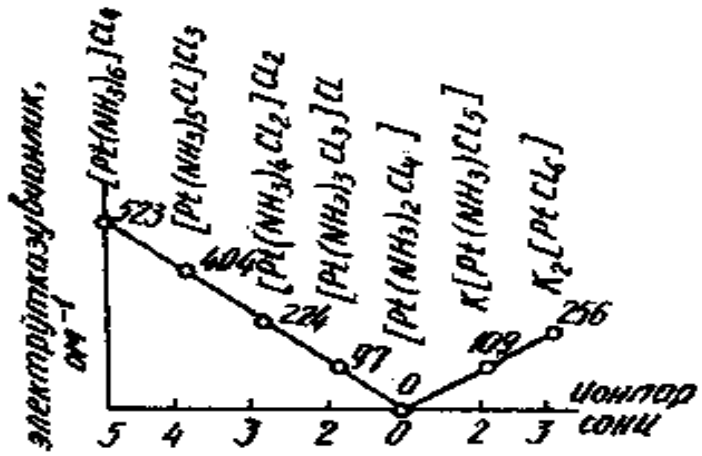
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ учун $\mu = 98{,}4$ $ом^{-1} \cdot см^2$

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_3]$ учун $\mu = 0$

$K[Co(NH_3)_2](NO_2)_4$ учун $\mu = 99{,}3$ $ом^{-1} \cdot см^2$

$K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$ учун $\mu = 430$ $ом^{-1} \cdot см^2$

Бу натижалар XI.2-расмда схема шаклида берилган. Шундай қилиб, Вернер назарияси координацион бирикмаларни тўғри тушунишга ёрдам берадиган классик назариядир.



XI.2-расм. Вернер-Миолати қаторига тегишли моддалар электр ўтказувчанлигининг ўзгариши.

XI. 4. Координацион бирикма ҳосил қилувчилар ва лигандлар

У ёки бу элементнинг координацион бирикма ҳосил қилиш қобилияти ўша элемент атомининг сиртқи электрон қавати тузилишига ва унинг даврий системадаги ўрнига боғлиқ бўлиб, координацион бирикма ҳосил қилувчилар жумласиға асосан сиртқи қаватда етарли даражада бўш орбиталлари бўлган металл ионлар киради. **Координацион бирикма ҳосил қилувчи заррача электрон жуфтининг акцептори вазифасини бажаради.** Агар марказий атом кимёвий боғланишда ўзининг бўш s-орбиталлари билан иштирок этса, бу ҳолда фақат σ (сигма)-боғланиш, агар бўш p-орбиталлар ҳам қатнашса, σ- ва π-боғланишлар юзага келади (у *p*-, *d*- ёки *f*-орбиталлари билан иштирок этганида ҳам σ- ва π- боғланишлар келиб чиқади). Қуйидаги жадвалда марказий атомларнинг координацион бирикма ҳосил қилишда қандай орбиталлар ҳисобига иштирок этиши кўрсатилган.

XI.1-жадвал

Комплекс бирикма ҳосил қилишда қатнашадиган орбиталлар турлари

Даврлар	Марказий атомлар	Қатнашадиган бўш орбиталлар			
		s	p	d	f
1	H—He	+	—	—	—
2	Li—Ne	+	+	—	—
3	Na—Ar	+	+	+	—
4	K— Kr	+	+	+	—
5	Rb—Xe	+	+	+	—
6	Cs—Rn	+	+	+	+
7	Fr— Ku	+	+	+	+

Жадвалдан кўрамизки, координацион бирикмаларнинг комплекс ҳосил қилишда қатнашадиган бўш орбиталлар

сони давр рақами ортган сари ортиб боради. I давр элементлари координацион бирикма ҳосил қилишда фақат *s*- орбиталлари билан, II давр элементлари *s*- ва *p*- орбиталлари билан қатнашади. Учинчи ва тўртинчи давр элементларида *s*-, *p*- дан ташқари *d*- орбиталлари ҳам, олтинчи ва еттинчи давр элементларида булардан ташқари яна *f*-орбиталлар ҳам иштирок этади. Бинобарин, кейинги ҳар қайси янги даврга ўтилганда олдинги давр элементларнинг координацион брикма ҳосил қилиш имконияти сақланиб қолади. Қуйидаги жадвалда марказий атомга хос бўлган координацион сонлар келтирилган.

XI.2-жадвал

Марказий атомларнинг координацион сонлари

Даврлар	Марказий атомлар	Ҳосил бўладиган координацион бирикмаларда марказий атомнинг координацион сонлари								
		2	3	4	5	6	текис кв.	7	8	9
1	H—He	+	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Li—Ne	+	+	+	—	—	—	—	—	—
3	Na—Ar	+	+	+	+	+	+	—	—	—
4	K—Kr	+	+	+	+	+	+	+	+	—
5	Rb—Xe	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	Cs—Rn	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	Fr—Ru	+	+	+	+	+	+	+	+	+

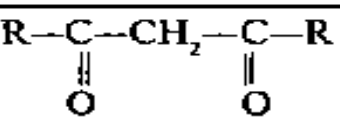
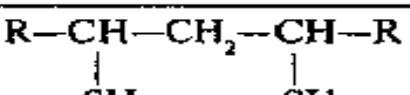
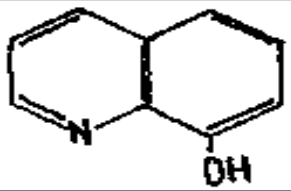
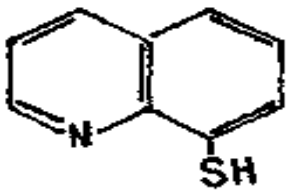
Жадвалдан кўрамизки, бир даврдан иккинчи даврга ўтилганда элементларнинг координацион сони ортиб боради. Биринчи давр элементларининг координацион сони 2 га тенг. Иккинчи давр элементлари ўзининг битта *s*- ва учта p- орбиталлари ҳисобига қатнаша олади, уларнинг координацион сони 4 га тенг. Учинчи давр элементларининг атомларига ўтилганда d- орбиталлар ҳам иштирок эта олиши сабабли уларнинг координацион сони 6 га тенг бўлиши мумкин (s-, p- ва d- орбиталлар ҳисобига), Олтинчи ва еттинчи давр элементларининг атомлари учун юқорироқ қийматга эга бўлган координацион сонлар учрайди.

Лигандлар сифатида анионлар (F^-, OH^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ ва ҳоказолар), нейтрал молекулалар (H_2O, NH_3, CO, N_2, NO, N_2H_4, $NH_2 — (CH_2)_2 — NH_2$ ва бошқалар) иштирок этади. Ҳар бир лигандда битта, ёхуд бир нечта тақсимланмаган (эркин) электрон жуфт бўла-

ди. Баъзан таркибида тақсимланмаган электрон жуфтлар бўлмаган, лекин π-боғланишда иштирок эта оладиган электронлари бор молекулалар ҳам лигандлик ролини бажаради. Лиганднинг s- ва p- орбиталлари билан марказий атомдаги бўш орбиталлар ўзаро таъсирлашиши натижасида σ-боғланиш, лиганднинг *p*- ва *d*- орбиталлари билан марказий атомнинг бўш орбиталлари орасида π-боғланишлар юзага чиқади, (лекин *s*- ва p_x-орбиталлар ўзаро қопланишганида ҳар доим σ- боғланиш ҳосил бўлади). Лигандларнинг донорлик хоссалари улардаги *s*- ва *p*-орбиталлардаги электрон жуфтлар ҳисобига; акцепторлик хоссалари эса бўш *p*- ва *d*- орбиталлар ҳисобига амалга ошади. Қуйидаги жадвалда лигандларнинг электрон донорлик вазифасини бажарувчи атомлари кўрсатилган.

XI.3-жадвал

Лигандлар ва уларнинг электрон донор атомлари

Лигандаги электрон донор атомлар	Молекуляр турдаги лигандлар		Ион турдаги лигандлар	
	монодентат	полидентат	монодентат	полидентат
H, F, Cl, Br, I	—	—	H^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-	—
C	CO, C_2H_4	C_6H_6	CN^-	—
N	NH_3, C_5H_5N, RCN, RNH_2	$NH_2(CH_2)_2—NH_2$	NO_2^-, N_3^- SCN^-	—
O	H_2O		O^{2-}, OH^-	CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $RCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$
S	R_2S		SCN^-, S^{2-}	—
O ёки (ва) N	—		ONO^-	$H_2NCH_3COO^-$
O ва N	—	ЭДТА	—	—
S ва N	—		—	—

XI.5. Координацион бирикма хиллари

Биз координацион бирикмаларни катион, анион ва нейтрал координацион бирикмалар деб уч синфга бўлган эдик. Лекин Вернер назарияси яратилган даврда барча координацион бирикмаларни уларнинг ҳосил бўлиш схемасига қараб қуйидаги иккита катта синфга бўлинган: а) *бириктириб олиш маҳсулотлари,* б) *сингдирилиш маҳсулотлари.* Масалан, агар BF_3 га HF қўшилса, бириктириб олиш маҳсулоти ҳосил бўлади:

$$BF_3+HF \rightarrow H[BF_4]$$

Бу реакцияда F^- иони ички қаватда қолади. Сингдирилиш маҳсулотлари: мис хлоридга аммиак қўшилганида мис билан иккита хлор орасига $4NH_3$ гўё «лона» бўлиб жойлашади:

$$CuCl_2+4NH_3 \rightarrow [Cu(NH)_3]Cl_2$$

Реакция натижасида хлор ионлари мис ионидан узоқлашиб, координацион бирикманинг сиртқи сферасига ўтади.

Баъзи координацион бирикмалар борки, уларни ҳам бириктириш, ҳам сингдирилиш маҳсулотлари жумласига киритиш мумкин. Ҳозирги вақтда координацион бирикма таркибидаги лигандларнинг хилларига қараб барча координацион бирикмалар қуйидаги синфларга ажратилади:

1. *Аминат ва аммиакатлар.* Булар ўзининг ички сферасида аммиак ёки бошқа органик аминлар бўлган координацион бирикмалардир. Бу бирикмаларда марказий атом билан лигандлар азот атомлари орқали боғланган бўлади. Аммиак молекуласининг ҳар бири биттадан координацион ўринни эгаллайди. Шунинг учун ички сферада бўладиган аммиак молекулалар сони марказий ионнинг координацион сонига боғлиқ бўлади.

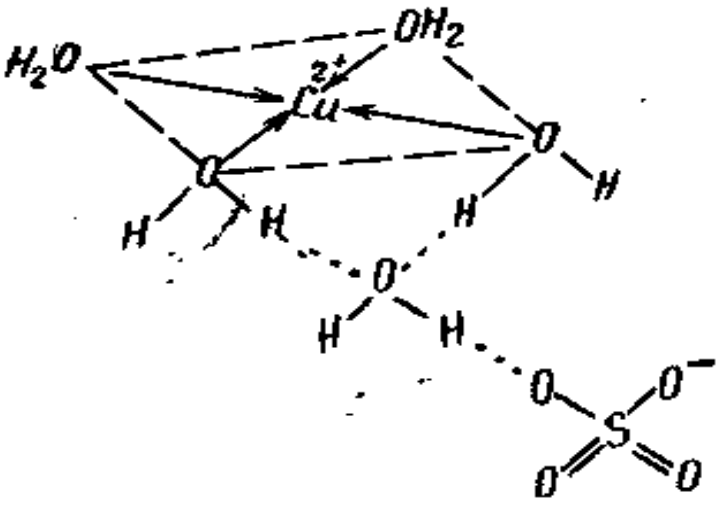
Мис, никель, кобальт каби элементлар жуда барқарор аммиакатлар ҳосил қилади.

Органик аминлардан этилендиамин ва пиридин (C_5H_5N) жуда кўп металлар билан комплекслар ҳосил қилди.

2. *Гидратлар ва аквакомплекслар.* Анорганик моддаларда сув молекуласи билан бирикиб турғунлиги турли бўлган бирикмалар ҳосил қилиш ҳодисаси кенг тарқалган. Ички ва сиртқи қаватида сув молекулалари тутган координаци-

он бирикмалар г и д р а т л а р деб номланган. Агар сув молекуласи координацион бирикмаларда лигандлик вазифасини бажарса, бундай бирикмаларни а к в а - к о м п л е к с - л а р деб аталади. Тузлар гидратларининг кристалл панжарасида сув молекулалари жойлашиб қолади; бунинг иккита сабаби бор: биринчиси — ион диполь тортилиши бўлиб, иккинчиси — мустаҳкам водород боғланишнинг мавжудлигидир. Сув молекулалари баъзи кристаллгидратларда кристалл панжара бўшлиғини тўлатиб, модда тузилишини мустаҳкамлайди; акс ҳолда, панжарада катта катион ёки анион борлиги сабабли кристалл осон емирилиб кетади. Масалан, $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ ва $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ барқарор кристаллгидратлар жумласига киради, лекин $FeSiF_6$ ва Na_4XeO_4 сувсиз ҳолда мавжуд эмас. Бунга сабаб катта зарядли анион (масалан, SiF_6^{2-}) билан худди ўзидек иккинчи анион (масалан: яна SiF_6^{2-}) орасида итарилиш кучи юзага келади; шунинг учун кристалл панжара сув молекулалари бўлмаган шароитда барқарор кристалл панжара ҳосил бўлмайди. Кристаллгидрат таркибидаги сув молекулаларининг ҳаммаси металл ионни қуршаб олмаган ҳолларда ҳам, бу молекулалар водород боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этади. Масалан, кристалл ҳолдаги мис (II)-сульфат пентагидратида ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) битта мис атомига 5 молекула сув тўғри келади, улардан фақат 4 таси металл атрофида координацияланган, бешинчи сув молекуласи 2 та водород боғланиш орқали 2 та сув молекуласи билан бирикади.

Кўпчилик кристаллгидратларда учрайдиган сув молекулаларининг сони 2, 4, 6, 7, 8, 10 ва 12 га тенг бўлган ҳоллар кўп учраб туради. Бу қатордан кўринадики кристаллгидратларда сув молекулаларининг сони марказий ионнинг координацион сонига тенг бўлавермайди.



Кристаллгидрат ёки координацион қаватга жойлашган сув молекулаларининг қиздиришга муносабати турлича, координацион қаватдаги сув молекулаларининг буғ ҳолга ўтиши учун талаб этиладиган температура гидратланган ҳолатдаги сув (105—115°C)

га нисбатан юқори температурани талаб этади. Бирикмалардаги бундай сув молекулалари фарқини кимёнинг термоанализ соҳаси ўрганади.

3. *Ацидокомплекслар. Лигандлари кислота қолдиқларидан иборат координацион бирикмалар ацидокомплекслар деб аталади.*

Масалан, $K_4[Fe(CN)_6]$: ацидокомплексларда бир нечта хил кислота қолдиғи ҳам бўлиши мумкин. Масалан, $K_2[Pt(NO_2)_4Br_2]$.

Қўшалоқ тузлар ҳам ацидокомплекслар жумласига киради. Қўшалоқ тузлар билан ҳақиқий координацион бирикмалар орасидаги айирма шундаки, қўшалоқ туз сувда эритилганда ўз таркибидаги ионларга парчаланиб кетади. Масалан, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ни $K[MgCl_3]$ таркибли координацион бирикма деб қараш мумкин. Агар бу модда барқарор координацион бирикма бўлганида эди, эритмада K^+ ва $MgCl_3^-$ ионларига парчаланарди, ваҳоланки, карналлит сувда эритилганда K^+, Mg^{+2} ва Cl^- ионларини ҳосил қилади.

Демак, *қўшалоқ тузлар сувдаги эритмаларда ниҳоятда беқарор ацидокомплекслардир.*

4. *Полигалогенидлар. Марказий иони ва лигандлари галогенлардан иборат координацион бирикмалар полигалогенидлар деб аталади.* Масалан: $K[J_2]$; $K[ICl_4]$; $K[BrCl_2]$.

5. *Поликислоталар. Буларни кислота молекуласига шу ёки бошқа кислотанинг ангидриди келиб қўшилган маҳсулотлар деб қараш мумкин.*

$H_2S_2O_7$ ҳам поликислотадир, чунки у H_2SO_4 ни SO_3 билан тўйинтирилганда ҳосил бўлади.

Хромнинг $H_2CrO_4 \cdot CrO_3$, $H_2CrO_4 \cdot 2CrO_2$ ва $H_2CrO_4 \cdot 3CrO_3$ таркибли поликислоталари маълум. Поликислоталар ҳосил қилувчи оддий кислоталар жумласига H_3PO_4, H_4SiO_4, H_3BO_3, H_2MoO_4, H_2WO_4, HVO_3 ва бошқалар киради.

Бирор кислотага шу кислотанинг ангидриди келиб қўшилишдан ҳосил бўлган поликислоталар изополикислоталар деб аталади.

Агар бирор кислотага бошқа кислота ангидриди келиб қўшилса, *гетерополикислота* ҳосил бўлади. Масалан, $H_2WO_4 \cdot 3WO_3$ изополикислота учун, $H_3BO_3 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ эса гетерополикислота учун мисол бўла олади.

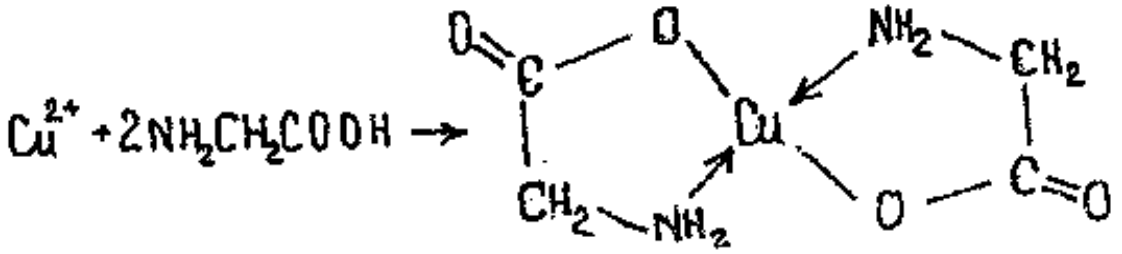
Бирор кислотадан ҳосил бўлган изополикислотанинг кучи шу кислота кучидан ортиқ бўлади. Масалан H_2CrO_4 нинг диссоциланиш константаси $K_2=3 \cdot 10^{-7}$, бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ ники эса $K_2=2 \cdot 10^{-2}$ дир. Гетерополикислота тузи — аммоний фосфор молибдат $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ ни дастлаб 1826 йилда Й. Берцелиус олган.

Бу моддаларнинг тузилиши ҳақидаги назарияларни Миолати, Розенгейм, Пфейффер яратдилар. Кейинчалик В. И. Спицин ва бошқалар поликислоталарнинг тузилиш назариясини такомиллаштирдилар.

6. *Циклик комплекс бирикмалар.* Ички сферасида циклли координацион бирикмалар циклик бирикмалар деб аталади.

Лей 1904 йилда икки валентли мис тузлари α-аминосирка кислота гликокол (глицин) билан зангори рангли мис гликоколят ҳосил қилишини кузатди. Мис гликоколятнинг сувдаги эритмаси электр токини ёмон ўтказади.

Лейнинг фикрича гликоколят ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича боради:



Ҳосил бўлган моддада гликоколь молекулаларининг карбоксил группасидаги водород атомлари мисга алмашиниб, у билан асосий валентлик ҳисобига боғланади; ундан ташқари мис атоми иккита гликоколь молекуласидаги иккита азот атоми билан қўшимча валентлик орқали ҳам бирикади. Шундай қилиб, бунда беш аъзоли иккита ҳалқа ҳосил бўлади.

Бу каби бирикмалар **хелатлар** ёки **ички координацион бирикмалар** деб аталади.

Фақат мис эмас, балки хром, кобальт, платина каби металлар ҳам гликоколь ва аланин (CH_3CHNH_2COOH) билан хелатлар ҳосил қилади.

Хелат ҳосил бўлиши учун лиганд молекуласида бошқа-бошқа хоссали икки хил группалар (масалан, $-NH_2$ ва —COOH) бўлиши керак.

7. *Координацион гидридлар.* Кислота ва амфотер хоссали гидридлар асосли гидридлар билан сувдан бошқа эритувчида (масалан, эфирда) реакцияга киришса, координацион гидрид ҳосил бўлади:

$$LiH+BH_3 \rightarrow Li[BH_4]; \qquad KH+AlH_3 \rightarrow K[AlH_4]$$

Шунингдек, амфотер гидрид кислотали гидрид билан ҳам координацион гидрид ҳосил қилади:

$$AlH_3+3BH_3 \rightarrow Al[BH_4]_3$$

Координацион гидридлар кучли қайтарувчи бўлгани учун лабораторияда турли синтезларни ўтказиш учун қайтарувчи сифатида ишлатилади.

8. *Металлорганик бирикмаларга ўхшаш координацион бирикмалар.* Ҳозирда таркибида органик лигандлар бўлган жуда кўп координацион бирикмалар олинган, масалан, $Fe(C_5H_5)_2$ — ферроцен (17°С да суюқланадиган, 249°С да қайнайдиган диамагнит, жигар ранг тусли жуда барқарор кристалл модда). $Cr(C_6H_6)_2$ дибензолхром 284°С да суюқланадиган тўқ-жигар рангли қаттиқ (сувда эримайди, диамагнит органик эритувчиларда эрийдиган) модда, $Li[Cr(C_6H_5)_6 6]$ — литий гексафенилхром ва ҳоказолар.

9. *Металл карбониллар.* Металларнинг углерод (II)-оксид билан ҳосил қилган бирикмалари — карбониллар деб аталади.

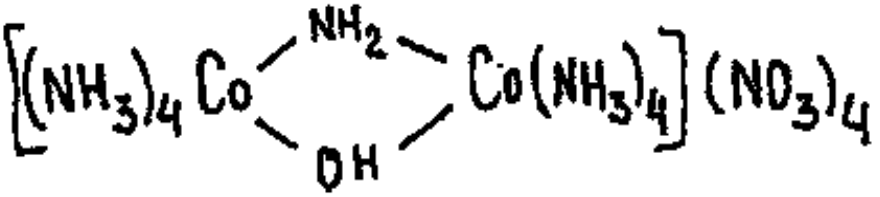
$Ni(CO)_4$ биринчи олинган карбонил. Карбонил диамагнит модда ҳисобланади. Карбониллар тоза металлар олишда катта аҳамиятга эга.

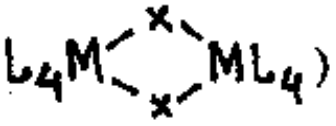
10. *Кўп ўзакли координацион бирикмалар.* Баъзи координацион бирикмаларда бир неча металл атоми марказий ион вазифасини бажариши мумкин. Бундай координацион бирикмалар кўп ўзакли координацион бирикмалар деб аталади. Буларда марказий ионлар бир-бири билан «кўприк ролини» бажарувчи атом (кислород) ёки атомлар группаси (OH, O—O, NH_2, NH) орқали боғланган бўлади. Кўприк ролини масалан, OH^-, NH^-, O^{2-}, S^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-} ўташи мумкин.

Кўприк вазифасини бажарувчи лигандлар иккита марказий ион билан бирикканлиги (яъни икки ички сферага тааллуқли эканлиги) учун бошқа лигандларга қараганда камроқ активлик намоён қилади. Кўп ўзакли координацион бирикмалар айниқса металларнинг октаэдрик аммиакатлари, аминатлари сифатида кўп учрайди. Бир неча координацион сфераларни бир-бири билан боғловчи кўприклар сони комплексда турлича бўлиши мумкин. Иккита октаэдри бир-бири билан битта кўприк — лиганд орқали бирикканида бир координацион сферанинг битта чўққиси, иккинчи координацион сферанинг битта чўққиси билан лиганд орқали бирлашади, масалан;

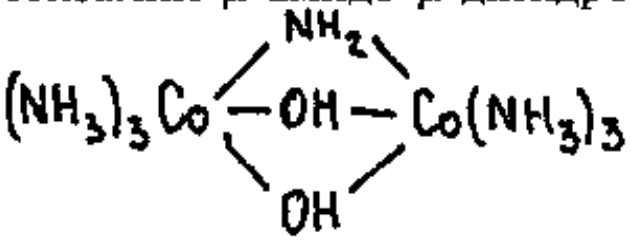
$$[(NH_3)_5Cr{-}NH_2{-}Cr(NH_3)_5]^{5+}$$

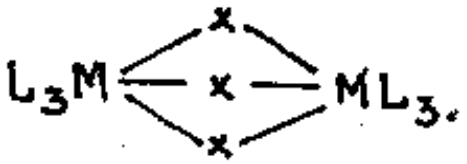
Координацион сфералар бир-бири билан иккита кўприк лиганд орқали бирлашиши мумкин, масалан, октаамминμ-амидо-μ-гидроксокобальт (III)-нитрат:



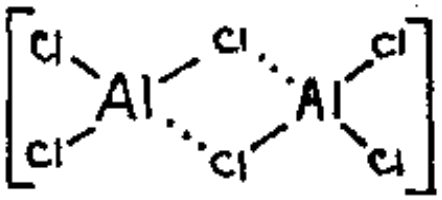
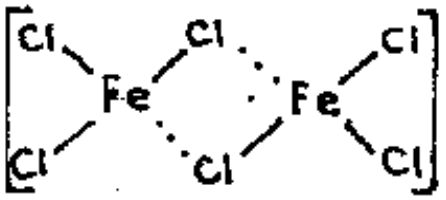
(схема ҳолда: )

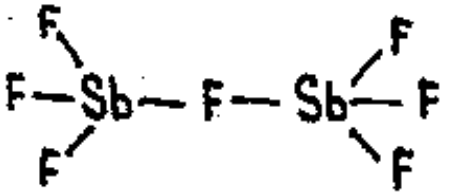
гексамин-μ-амидо-μ-дигидроксокобальт (III)-хлорид:

 да марказий ионлар бир-бири билан учта кўприк лигандлар орқали бирикади (схема ҳолда:

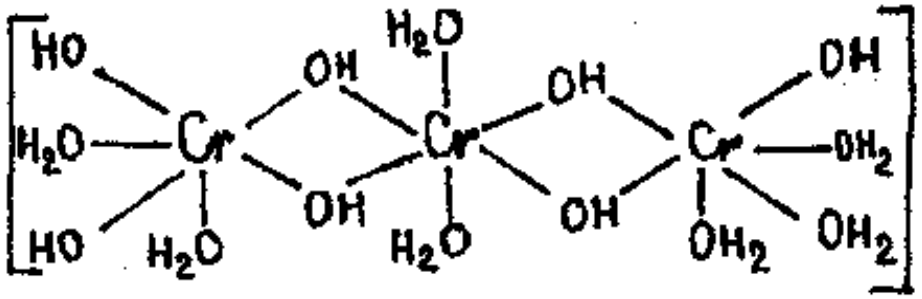


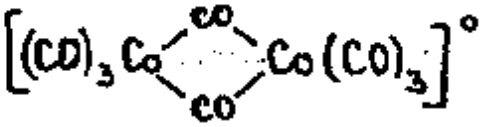
Al(III), Fe(III) хлоридларнинг димер шакллари қуйидаги структура формулалар билан ифодаланади:

Al_2Cl_6:  Fe_2Cl_6: 

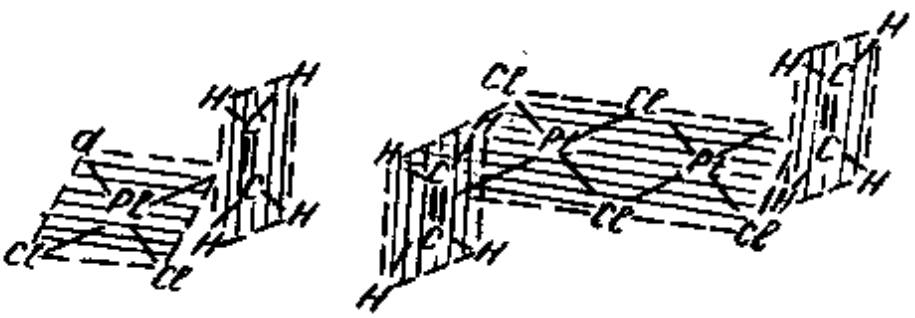
$[Sb_2F_7]^-$ нинг структура формуласи: 

шаклида ёзилади. Баъзан OH — группалар «ол» суффикс билан аталади, масалан, тетраолтригидроксогептааквахром (III) хлорид — уч ўзакли комплекслар жумласига киради, унинг тузилиш формуласи қуйидагича:



 ди-μ-карбонилгексакарбонилдикобальтда металл атомлар бир-бири билан ҳам бевосита, ҳам иккита CO молекулалари орқали боғланган.

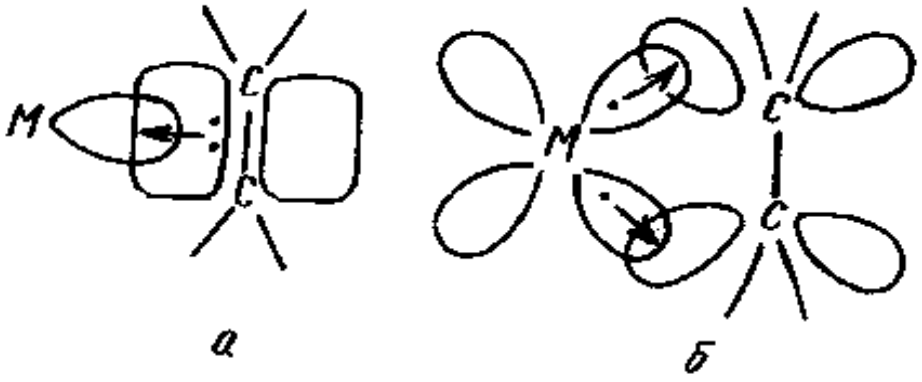
11. *π-координацион бирикмалар.* π-лигандлар жумласига тўйинмаган органик моддаларнинг молекулалари (ацетилен, этилен, циклопентадиен C_5H_6, олефинлар ва уларнинг ҳосилалари), углерод (II)-оксид ва бошқа моддалар киради. π-лигандлар билан металлар орасида ҳосил бўлган бирикмалар π-координацион бирикмалар деб юритилади, уларнинг оддий вакиллари жумласига 1827 йилда даниялик доришунос Цейзе ҳосил қилган сариқ рангли $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ ва пушти рангли $[Pt_2(C_2H_4)_2Cl_4]$ бирикмалар киради. Цейзе суюлтирилган хлорид кислота эритмасидаги $K_2[PtCl_4]$ га этилен таъсир эттириб, бу моддаларни ҳосил қилишга муваффақ бўлди. Цейзе тузларининг тузилишини 1951 йилда Дьюар аниқлади:



Кўрамизки, сариқ рангли комплекс ион квадрат комплекслар жумласига киради (бунда Pt атомида dsp^2— гибридланиш юз беради). А. Гельман ва Д. И. Рябчиков аниқлашича, бу туз $KMnO_4$ эритмаси таъсирида оксидланмайди. 1934 йилда Дж. Андерсон Цейзе тузининг сувдаги эритмаси 90°C дан юқорида этилен молекуласи марказий атом Pt(II) таъсирида оксидланиб сирка альдегидига айланишини аниқлади:

$$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]+H_2O \rightarrow Pt+CH_3CHO+KCl+2HCl$$

Цейзе тузларидаги кимёвий боғланишни қуйидагича тушунтириш мумкин. Сариқ рангли бирикмада платина иони Pt^{2+} нинг бўш орбитали билан этиленнинг икки углерод атоми орасидаги делокалланган иккиламчи боғнинг π-орбитали билан қопланади; бу ҳолатда электрон жуфт этилендан (умуман, олефин молекуласидан) металл ионга



XI.3-расм. Координацион бирикмада металл-алкен боғининг ҳосил бўлиши: *а* — металл атомининг орбитали билан алкен молекуласининг π-молекуляр орбиталанинг қоплашиши натижасида σ-боғланишнинг ҳосил бўлиши; *б* — металл атомининг *d* — орбитали билан алкен молекуласининг π*-бўшаштирувчи молекуляр орбитали орасида π-боғланишнинг ҳосил бўлиши.

ўтади; ундан ташқари металлнинг электронларга тўлган орбитали билан олифин молекуласидаги бўшаштирувчи молекуляр орбитал орасида π-боғланиш ҳосил бўлиши мумкин. Буларни қуйидаги схема тарзида тавсифлай оламиз (XI.3-расм).

Карбониллар π-координацион бирикмалар жумласига киради.Темир, кобальт ва никель углерод (II)-оксид билан бир неча бирикма ҳосил қилади. Бу бирикмалар кукун ҳолидаги металларга юқори босимда углерод (II)-оксид таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади.

Металл карбониллари ҳосил бўлишини валент боғланиш назарияси асосида тушунтириш мумкин: металларнинг оксидланиш даражаси 0 ҳолида қолади, лекин металл атомида электронлар қайта жойланиб, металларнинг электрон орбиталлардаги тоқ электронларнинг бир қисми (ёки ҳаммаси) жуфтлашади. Натижада, гибридланган бўш орбиталлар вужудга келиб уларга CO молекулалари жойланади, чунки ҳар қайси CO молекуласида бир жуфт эркин электрон мавжуд. Масалан, темир карбонил ҳосил бўлишида темир атомининг $3d^6 4s^2$ орбиталларидаги саккизта электрон $3d^8$ бўлиб жуфтлашади ва битта *d*-, битта *s*— ва учта *p*-орбитал ўзаро гибридланиб, ҳар бири тенг энергетик қийматга эга бўлган бешта гибрид орбитал ҳосил қилади, яъни dsp^3-гибридланиш содир бўлади; бу бешта бўш орбиталга бешта CO бирикади ва $Fe(CO)_5$ ҳосил бўлади. Никель карбонил $Ni(CO)_4$ ҳосил бўлишида sp^3— гибридланиш рўй беради. Хром карбонил — $Cr(CO)_6$ d^2sp^3— гибридланиш ҳисобига ҳосил бўлади.

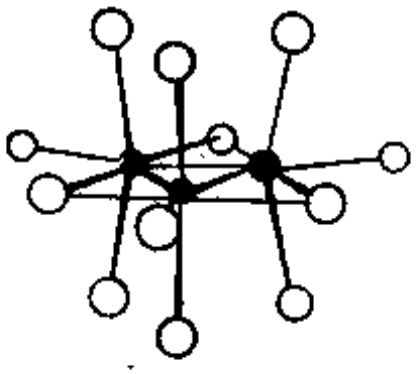
Темир, никель ва хром карбонилларида тоқ электронлар бўлмагани сабабли улар диамагнит хоссалар намоён қилади.

Темир пентакарбонил $Fe(CO)_5$ ёруғлик нурини кучли синдиради, сувда эримайди, органик эритувчилар (бензол, бензин, эфир)да яхши эрийдиган суюқлик. Мотор ёқилғиларга антидетонатор сифатида қўшилади; $Fe(CO)_5$ қиздирилганда парчаланади, шунинг учун тоза темир олишда унинг парчаланишидан фойдаланилади. $Co_2(CO)_8$ сариқ ранг кристалл модда, қиздирилганда осон парчаланади.

$Ni(CO)_4$— никель тетракарбонил заҳарли суюқлик, 200°С да парчаланиб, никель кўзгу ҳосил қилади. Нитрат кислота билан реакцияга киришади.

XI.6. Металларнинг кластерлари

Каломель (Hg_2Cl_2) ва бир валентли симобнинг бошқа бирикмаларида иккита металл орасида кимёвий боғланиш борлиги XX асрнинг бошларида аниқ бўлди. Кейинги 25—30 йил мобайнида таркибида металл-металл боғланиш мавжуд бўлган кўп негизли координацион бирикмалар — кластерлар кимёси кенг ривожланди. Кластер деганда шундай координацион бирикмаларни тушуниш керакки, уларнинг таркибидаги марказий атомлар ўзаро бевосита ва кўприк вазифасини ўтовчи лигандлар орқали бириккан бўлади. Масалан, уч валентли ренийнинг хлор ионлари билан ҳосил қилган кластери $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ қуйидагича тузилган:



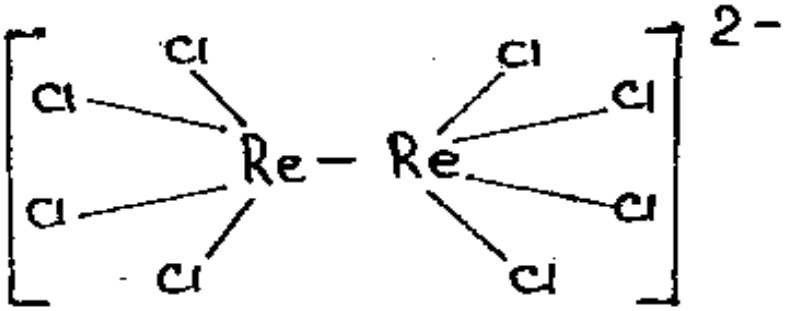
Бу ерда • — ренний иони, • — эса хлор иони. Металл кластерлар жумласига кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва бошқа бирикмалар киради.

Металлар қуйи оксидланиш даражасига эга бўлганида Ме-Ме боғланиш ҳосил қилишга мойил бўлади. Ме-Ме боғланишини тушунтириш учун кўпинча металлар тузилишига оид соҳалар назариясидан фойдаланилади. Молекуляр орбиталлар методидан фойдаланиш самаралироқ натижаларга олиб келди.

Атомланиш энергияси катта қийматга эга бўлиб, суюқланиш ва қайнаш температураси юқори бўлган металлар кластерлар ҳосил қилади. Булар жумласига: (E_a — металларнинг атомланиш энергияси) Мо (E_a=658,3 кЖ·моль·

·атом); W(E_a=836 кЖ·моль·атом); Ta(E_a=780,8 кЖ·моль·атом); Nb(E_a=742,0 кЖ·моль·атом); Re(E_a=776,0 кЖ·моль·атом); Hf(E_a=702,2 кЖ·моль·атом); Pt(E_a=563 кЖ·моль·атом) ва бошқалар киради.

Металл кластери турғун бўлиши учун металл атомнинг *d*- орбиталлари иккинчи металл атомининг *d*- орбиталларини кўпроқ қоплаши зарур. *d*-орбиталларнинг катталиги металл ядросининг эффектив зарядига тескари пропорционал бўлади. Шу сабабдан тўртинчи давр металларининг *d*-орбиталлари деярли кичик ўлчамга эга бўлганлиги учун улар ҳатто қуйи оксидланиш даражага эга бўлганида ҳам, барқарор кластерлар ҳосил қилмайди. Икки ўзакли кластер $[Re_2X_8]^{2-}$ (X=Cl^-, Br^-) ҳосил қилиш учун перренат ион ReO_4^- ни гипофосфит кислота H_3PO_2 билан қайтариш керак. Бу кластер квадрат шаклидаги антипризма кўринишга эга. Re—Cl боғланиш ренийдаги dsp^2-гибрид орбиталлар ҳисобига ҳосил бўлади (бунда ренийнинг $d_{x^2-y^2}$ = орбитали иштирок этади). Re(III) атомининг электрон конфигурацияси d^4 дан иборат. Шунга кўра Re—Cl боғланиш донор-акцептор механизми натижасида амалга ошади (Cl—ионидан жуфт электрон Re^{3+} га ўтади) (Бу моддада Re атомининг барча электронлари жуфтлашган ҳолатда бўлганлиги учун $[Re_2Cl_8]^{2-}$ диамагнит хосса намоён қилади, у:



тузилишга эга.

Ренийнинг уч атоми учта кластер ҳосил қилади: 1) Re_3Cl_9; 2) $(ReCl_3)_n$ (полимер); 3) $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

Молибден, ниобий ва танталнинг октаэдрик кластерлари ҳам маълум. Mo(II) нинг олтита атоми октаэдрнинг чўққиларига, хлор атомлари октаэдрнинг қобирғаларига жойлашади. Шунга кўра $[Mo_6Cl_{12}]$ таркибли модданинг формуласи $[Mo_6Cl_8]Cl_4$ шаклида ёзилади, чунки Mo(II) атоми ўзининг тўрт электронини қўшни молибден атоми билан тўртта боғ ҳосил қилиш учун сарфлайди ва ўзи тўртала хлор ионидан электрон олади.

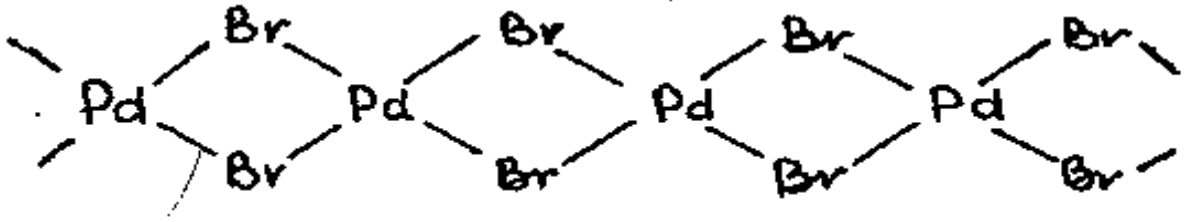
Висмут, германий, қалай, қўрғошин ва сурьма ишқорий металлар билан қотишма ҳосил қилади. Агар бу қотишма аммиакда эритилса, бу металларнинг полиионлари ҳосил бўлади; уларнинг формулалари қуйидагича:

$$Bi_9^{5+};\ Ge_9^{2-};\ Ge_9^{4-};\ Sn_9^{4-};\ Pb_5^{2-};\ Pb_9^{4-} \text{ ва } Sb_7^{3-}$$

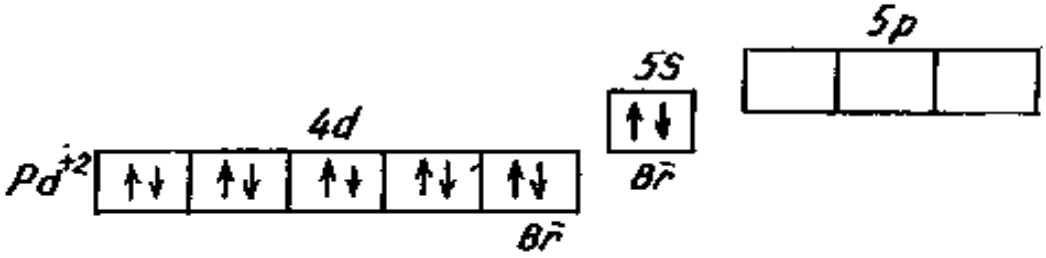
Улар мунтазам полиэдрлар кўринишига эга.

Бирор моддада Me-Me боғланишнинг бор-йўқлиги рентген структур анализ методи билан аниқланади. Шунингдек, магнит кимёвий метод билан ҳам Me-Me боғланишга оид маълумотлар олиш мумкин. Агар металл координацион бирикмага ўтганида унинг магнит моменти қиймати камайиб кетса, бу Me-Me боғланиш ҳосил бўлаётганлигини билдиради. Лекин бунда бошқа сабаблар бўлиши ҳам мумкин. Масалан, оғир *d*- металларда «кўприкли» боғланиш содир бўлганида ҳам металлнинг магнит моменти қиймати камаяди. Модда спектрининг инфрақизил соҳасини текшириш, ёруғликнинг комбинацион тарқалишини текшириш ҳам самарали натижаларга олиб келади.

Палладийнинг кластер турдаги галогенидлари масалан, Pd_6Br_{12} қаттиқ ҳолатда қуйидагича тузилишга эга:



чунки $PdBr_2$ нинг электрон тузилишини қуйидаги схема кўринишида тасвирлаш мумкин:



Палладий атомининг валент қаватида биттадан 4*d*-, 5*s*- ва учта *p*-орбитал бўш қолади; *d*-, иккита *p*— ва битта *s*-орбиталлар билан бирлашиб dsp^2-гибридланишни юзага чиқаради. Маълумки, бу гибридланишга квадрат тузилиш мувофиқ келади (Pd_6Br_{12} да айнан шундай тузилиш мавжуд). Pd_6Cl_{12} ҳам кластерлар жумласига киради.

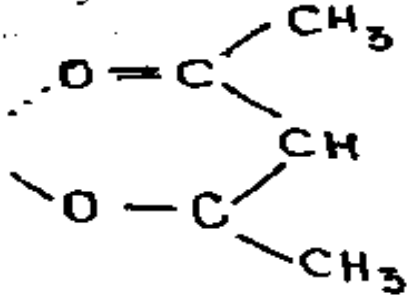
XI.7. Координацион бирикмалар синфлари

Ҳозирда координацион бирикмалар тўрт синфга бўлинади.

А. *Молекуляр монодентат лигандли координацион бирикмалар*. Булар жумласига аммиакатлар, гидратлар ҳамда металл карбониллар киради. Масалан, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ni(CO)_4]$, $[Co_2(CO)_8]$.

Б. *Ион лигандли координацион бирикмалар*. Буларга лигандлари кислота қолдиғидан иборат ацидокомплекслар киради. Масалан: $Na_3[AlF_6]$, $Na_2[HgI_4]$, $Na_2[PdBr_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[BeF_4]$ ва ҳоказолар. Оксо- ва гидроксокоординацион бирикмалар ҳам шу синфга киради.

С. *Циклик координацион бирикмалар* таркибида бидентат ва полидентат лигандлар бўлиши мумкин. Масалан: $[Co[NH_2(CH_2)_2NH_2]_3]Cl_3$, $[Co(acac)_3]$ ва ҳоказо. Агар $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ таркибидаги 6 та NH_3 ни учта этилендиамин молекуласига алмаштирилса $[CoEn_3]Cl_3$ ҳосил бўлади. Бунда ҳар қайси этилендиамин молекуласи металл билан иккита σ-боғ орқали бирикади. Натижада учта беш аъзоли ҳалқага эга бўлган комплекс ҳосил бўлади. (acac—ацетилацетон—$O{=}C(CH_3){-}CH{=}C(CH_3){-}O^-$ аниони ҳам 5 аъзоли ҳалқа ҳосил қилади, унда фрагментидан учтаси марказий атом атрофида координация ҳолатида



бўлади. Бундай бирикмалар хелат координацион бирикмалар деб аталади.

Иккинчи мисол тариқасида ички координацион бирикмаларни кўрсатиш мумкин. Агар полидентат лиганднинг бир атоми марказий атом билан ковалент (баъзан ионли) тарзда бирикиб, лиганднинг иккинчи атоми донор-акцептор механизм бўйича марказий атом билан бириккан бўлса, ҳосил бўлган ҳолатни — ички координацион бирикма деб аталади. Масалан, глицин номли аминокислота мис сульфат билан реакцияга киришганида миснинг ички комплекс бирикмаси ҳосил бўлади:

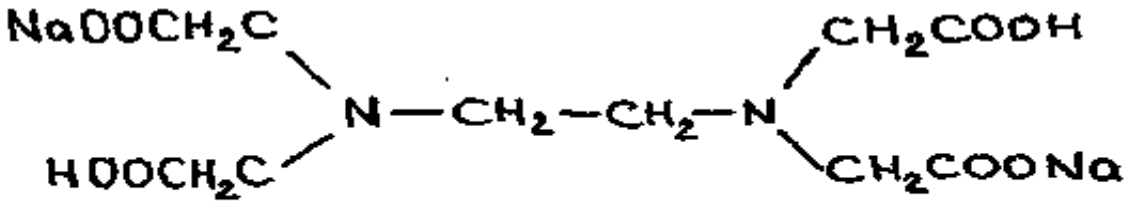
$$2NH_2CH_2COOH + CuSO_4 \rightarrow H_2SO_4 + [Cu(NH_2CH_2COO)_2]$$

бис(глицинато)мис(II)

Комплексонлар, сэндвич ва π-комплекслар ҳам шу синфга киради.

Этилендиаминтетраацетат кислотанинг иони полидентат лигандлар жумласига киради (467-бетда унинг структур формуласи келтирилган).

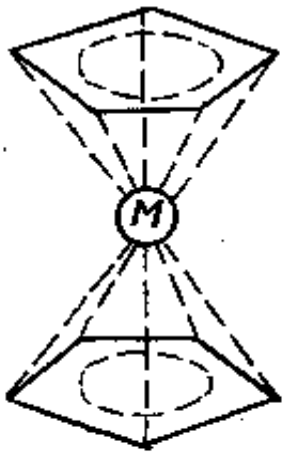
Бу кислота қисқача ЭТДА ёки ЭДТУК билан ишоралана-ди. Унинг икки натрийли гидротузи



трилон-Б номи билан аналитик кимёда металл ионлари миқдорини аниқлашда ишлатилади. ЭДТА нинг иони олти дентатли лиганд ҳисобланади. Агар металлнинг координацион сони 6 дан ортиқ бўлса, ортиқча ўринларни эритувчи молекулалари банд қилади.

Гемоглобин ва хлорофилл ҳам ички комплекслар жумласига киради. Бу икки модданинг ядроси бир хил тузилишга эга. Гемоглобинда марказий ион вазифасини Fe(II), хлорофиллда эса Mg бажаради (улар ҳақида 558 бетга қаранг).

Д. Сэндвич бирикмалар. 1951 йилда ферроцен $[Fe(C_5H_5)_2]$ синтез қилинди. Кейинчалик унинг сэндвич (бутерброд) тузилишга эга эканлиги исботланди. Унинг таркибида темир иони иккита циклопентадиенил иони C_5H_5 билан бириккан. Унинг тузилишини аниқлаган Э. Фишер ва Ж. Уилконсон Нобель мукофотини олишга сазовор бўлдилар. Ферроценнинг тузилиши қуйидагича. Унда темирнинг координацион сони 6 та тенг (XI.4-расм).



XI.4-расм. Металл атомларининг циклопентадиен билан ҳосил қилган бирикмаларининг фазовий тузилиши

Ферроцендаги темир ўрнини бошқа металл, масалан, никель эгаллаши мумкин, у ҳолда никелоцен $[Ni(C_5H_5)_2]$ ҳосил бўлади. Бундан ташқари ферроценнинг циклопентадиенил халқалари ҳам алмашиниш реакцияларига киришади.

Бу синфга яна дибензолхром [$Cr(C_6H_6)_2$] ни ҳам киритиш мумкин.

Оралиқ *d*-металлар билан ҳосил қилинган карбоциклик бирикмалар қаторида дибензолхром муҳим ўрин тутади. У 1919 йилда синтез қилинган бўлса-да, унинг тузилиши фақат 1954 йилда аниқланди. Хайн хром(III) хлорид билан C_6H_5MgBr орасидаги реакцияни амалга ошириб, хромнинг бир қанча бирикмаларини олишга муваффақ бўлди. Бу бирикмалар таркибида хром билан сэндвич тарзида бириккан бензол C_6H_6 ёки дифенил $C_6H_5{-}C_6H_5$ молекулалари борлиги аниқланди. Кейинчалик дибензолхром металл галогенидига ароматик углеводородларни Al кукуни ва $AlCl_3$ иштирокида бевосита таъсир эттириш орқали ҳосил қилинадиган бўлди.

Дибензолхром 284°C да суюқланадиган, сувда жуда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийдиган жигарранг тусли қаттиқ жисм, диамагнит. Дибензолхромдаги кимёвий боғланишда иккита бензол молекуласининг 12 та π-электрони ва хром атомининг 6 та бўш орбиталлари (донор-акцептор механизм бўйича) иштирок этади; иккинчи томондан, хромдаги учта электрон жуфт бензол молекулаларидаги бўш π-орбиталлар билан (датив механизм бўйича) боғланади.

Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Ru, Th ва Os каби металларнинг циклопентадиен C_5H_6 билан бирикмалари олинган. Бу координацион бирикмаларни ҳосил қилиш учун шу металларга ёки уларнинг карбонилларига циклопентадиен таъсир эттирилади. Натижада $Fe(C_5H_5)_2$ ферроцен; $Ni(C_5H_5)_2$ никелоцен ҳосил бўлади. Металларнинг циклопентадиен билан ҳосил қилган координацион бирикмалари (шунингдек, дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$ каби моддалар) «сэндвич-структурали» моддалар номини олган, чунки бундай координацион бирикмалар рентген нурлари ёрдамида текширилганида, улар — худди «икки бурда нон орасидаги пишлоқ» каби тузилганлиги, яъни ўртада металл атоми, унинг устида ва тагида C_5H_5 радикали жойланганлиги маълум бўлди (XI.4-расм). Ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ молекуласининг ташқи қаватида 18 та электрон бўлади. Уларнинг 8 таси темирники ва 10 таси иккита C_5H_5 радикалникидир. Иккита C_5H_5 радикали ўзининг 10 та p-электрони ҳисобига координацион боғ ҳосил қилади. Шунинг учун оралиқ металларнинг сэндвич структурали бирикмалари π-координацион бирикмалар жумласига киради.

XI.8. Координацион бирикмаларда изомерия ҳодисаси

Координацион бирикмаларда худди органик бирикмалардаги каби изомерия ҳодисаси кенг тарқалган. Уларда учрайдиган изомерияни икки гуруҳга ажратиш мумкин.

Биринчиси тузилиш изомерияси ва иккинчиси стереоизомериядир. Биринчи группага *а)* координацион изомерия, *б)* ионланиш изомерияси, *в)* гидрат изомерия, *г)* координацияли полимерланиш, *д)* боғланиш изомерияси, *е)* ўринбосар изомерия, *ж)* лигандлар изомерияси, *з)* конформацион изомерия, *и)* ҳолат изомерияси, *к)* электрон изомерия, *л)* трансформацион изомерия ва *м)* формал изомериялар киради.

Иккинчи группага: *а)* геометрик изомериянинг *цис*— ва *транс*-ҳолатлари, б) оптик изомерия киради. Уларни алоҳида-алоҳида кўриб ўтамиз.

Координацион изомерия. Координацион бирикмаларни ташкил этган таркибий қисмлари унинг ички қаватларида турлича жойлашиши мумкин. Бу турдаги изомерия турли марказий ионлари ва лигандлари бўлган иккита комплекс иондан тузилган бирикмаларда учрайди. Масалан, $[Cr(NH_3)_6]\cdot[Co(C_2O_4)_3]$ гексааминхром (III)-триоксалат кобальт (III)-дан ташкил топган, у оч-яшил рангли япроқчалар шаклига эга; унинг изомери $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ гексаамин кобальт (III)-, триоксалат хром (III)-эса яшил рангли игнасимон кристаллардан иборат.

Ионланиш изомерияси. Бир хил таркибли, лекин эритмада бошқа-бошқа ионларга парчаланадиган координацион бирикмалар ионланиш изомерияси учун мисол бўла олади. Масалан, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ва $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ ўзаро ионлашган изомерлардир. Биринчи тузнинг сувдаги эритмасига барий хлорид қўшилганда чўкма тушади, иккинчи туз эритмаси барий иони билан чўкма бермайди.

Гидрат изомерия. Бир хил таркибга эга бўлиб, ўз таркибидаги сув молекулаларининг жойланиши билан бир-биридан фарқланадиган моддалар *гидрат* изомерлар деб аталади. Масалан, хром(III)-хлориднинг гексагидрати $CrCl_3\cdot6H_2O$ уч модификацияда учрайди.

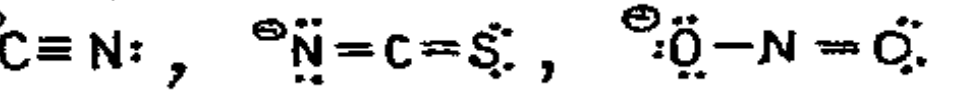
Улардан биринчисининг сувдаги эритмаси оч-бинафша рангли; агар бу эритмага кумуш нитрат қўшсак, координацион бирикма таркибидаги хлорнинг ҳаммаси кумуш иони билан боғланган ҳолда чўкмага тушади; эритманинг молекуляр электр ўтказувчанлиги 4 та ионга парчаланадиган электролит эритмасининг молекуляр электр ўтка-

зувчанлигига яқин келади. Демак, хлор ионлари координацион бирикманинг ташқи сферасига жойлашиб, сув молекулалари ички сферани банд қилади; унинг формуласи $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Иккинчи тузнинг сувдаги эритмаси яшил рангли, унга $AgNO_3$ қўшсак, барча хлор ионларининг фақат учдан бир қисми кумуш хлорид ҳолида чўкади. Демак, унинг ташқи сферасида 1 хлор иони ва 2 молекула сув бўлади, яъни $[Cr(N_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Учинчи изомер ҳам яшил рангли эритма ҳосил қилади. Унинг эритмасига кумуш нитрат қўшсак, хлорнинг учдан икки қисми чўкади. Унинг формуласи $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ бўлади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, бундай изомерия фақат тузларнинг гидратларида учрабгина қолмай, балки сув, пиридин ва бошқа моддалар бўлганда ҳам учраши мумкин.

Координацияли полимерланиш. Координацион полимер комплекс бирикмалар ўзаро бир-биридан фақат лигандларнинг жойлашиши билан эмас, балки ўзининг молекуляр массаси билан ҳам фарқ қилади. Координацияли полимерланиш кобальт, хром, родий ва бошқа элементларнинг комплекс бирикмаларида кўп учрайдиган ҳодисадир. Масалан, эмпирик формуласи $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ бўлган модда 4 шаклда учрайди: 1) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, 2) $[Pt(NH_3)_4]\ [PtCl_4]$, 3) $[Pt(NH_3)_4] \cdot [Pt(NH_3)Cl_3]_2$, 4) $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$.

Боғланиш изомерияси. Баъзи лигандлар, масалан, CN^-, SCN^-, NO_2^- ва бошқа шунга ўхшаш лигандлар таркибида иккита донор атом бўлади:



шу сабабли улар марказий атом билан турлича координация ҳолатида бўлиши мумкин. Бу эса изомерларнинг хоссаларида фарқ пайдо бўлишига олиб келади. Масалан, роданид ионининг $^{\ominus}N=C=S$ ва $N\equiv C-S^{\ominus}$ ҳолатлари ҳисобига ҳосил қилган изомерлари инфрақизил спектрлари билан бир биридан кескин фарқ қилади. Шундай изомерлардан яна бири, масалан, кобальтнинг сариқ рангли ксанто тузи $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ва изоксанто тузи $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ ни олайлик. Ксанто тузда кобальт (III)-иони лиганд билан нитрогруппа NO_2 нинг азот атоми  орқали, изоксанто тузда эса кобальт (III)-иони лиганд билан нитрогруппанинг кислород атоми (O=N—O—) орқали бириккан. Бундай заррачалар кўпинча *амби-*

дентат лигандлар деб аталади. Ксанто тузлар минерал кислоталар таъсирида парчаланмайдиган сариқ тусли моддалардир. Лекин, изоксанто тузларга минерал кислота қўшилса, улар парчаланиб нитрит кислота ажралиб чиқади. Изоксанто тузлар оч-жигар ранглилиги билан ксанто тузлардан фарқ қилади. Изоксанто тузларига минерал кислота қўшилганда HNO_2 нинг ажралиб чиқиши комплекс бирикманинг ички сферасида O=N—O— группа борлигини билдиради.

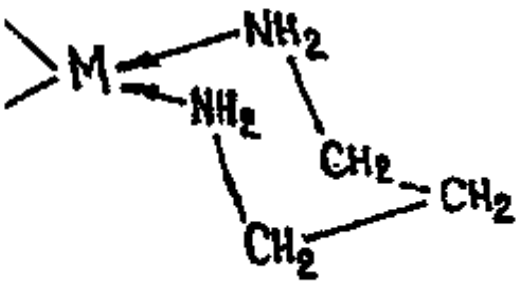
Ўринбосарлар изомерияси (йиғинди изомерия). Бундай бирикмаларнинг координацион қаватидаги лигандлардаги баъзи атомларнинг умумий миқдори бир хил бўлса ҳам, улар турли лигандлар таркибида ҳар хил миқдорда бўлиши мумкин, масалан,

$[Co(NH_3)_4(ClO_3)(NO_3)]^+$ ва $[Co(NH_3)_4(ClO_4)(NO_2)]^+$ ёки

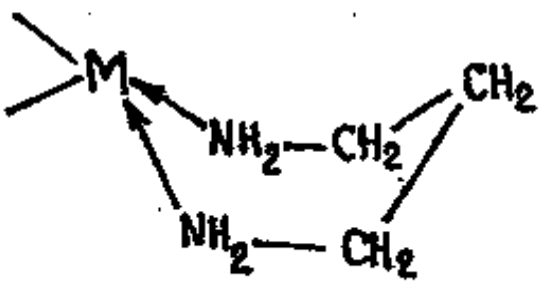
$[Co(NH_3)_4(SO_3)(SCN]$ ва $[Co(NH_3)_4(S_2O_3)(CN)]$

Лигандлар изомерияси. Координацион қаватда марказий атомга бириккан лиганднинг ўзи турли изомерлар ҳолатида бўлиши мумкин. Масалан, координацияда аминобензой кислотанинг орто-, мета— ва пара-изомерлари қатнашганда лигандларнинг ўзи бир-биридан фарқ қиладиган хоссалари натижасида уларнинг ҳосил қилган координацион бирикмалари ҳам бир биридан фарқ қилади. Бунга мисол тариқасида пропилендиамин билан триметилендиаминни ёки пиридинкарбонкислотанинг турли фазовий изомерларини келтириш мумкин.

Конформацион изомерия. Бундай бирикмаларда координацион қаватда лигандларнинг ўзи фазовий жиҳатдан фарқ қиладиган ҳолатда бўлади. Масалан, 1,3-пропилендиамин — $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ «кресло» ёки «ванна» ҳолатида марказий атомга координацияланган бўлиши мумкин:

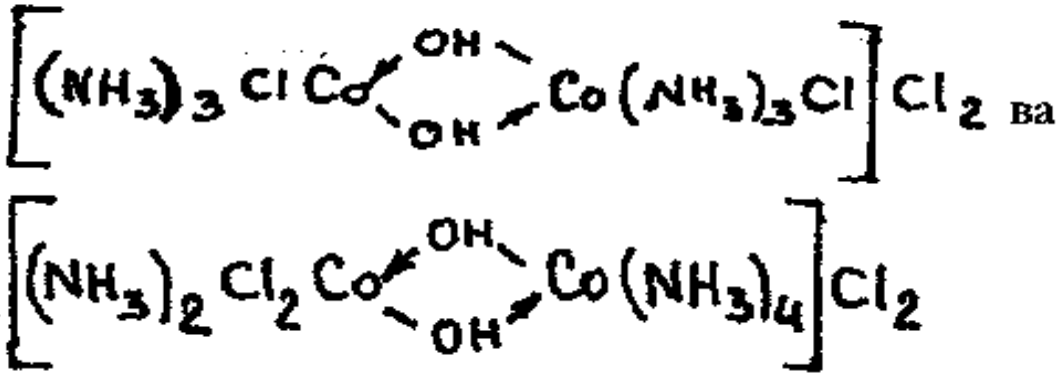


лиганд «кресло» ҳолатида бириккан



лиганд «ванна» ҳолатида бириккан

Ҳолат изомерияси. Бу турдаги изомерия геометрик изомерияга (бундай изомерияга қуйида изоҳ берилади) яқин туради, лекин ўзига хос хусусиятга эга. Масалан:



ва

Электрон изомерия. Бундай изомерияга ягона мисол тариқасида таркиби $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ бўлган моддани келтириш мумкин. Унинг бир изомери қора рангли ва парамагнит хоссага, иккинчиси қизил рангли ва диамагнит хоссага эга. Тахмин қилинишича, бирикмаларнинг бирида кобальтнинг оксидланиш даражаси +2, иккинчисида эса +3 бўлиши мумкин, улар бир биридан марказий ондаги фақат битта электрон сони билан фарқ қилади.

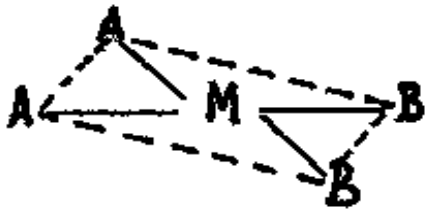
Трансформацион изомерия. Бундай бирикмалар лигандларидаги атомлар сони бир хил, лекин лигандлар орасида генетик боғланиш бўлиб, улар турли кимёвий хоссаларга эга бўлди. Масалан, аммоний тетрароданопалладий (II) $\{(NH_4)_2[Pd(SCN)_4]\}$ координацион анион ҳолида бўлса, 2 моль SCN^- иони ўрнига 1 моль тиомочевина қатнашга бирикма $[Pd(H_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2)(CN)_2]$ ноэлектролит хусусиятига эга. Қуйидаги бирикмалар ҳам шундай изомерияга мисол бўла олади: $[PtH(C_2H_4)(PPh_3)_2]ClO_4$ ва $[PtC_2H_5(PPh_3)_2]ClO_4$.

Формаль (расмий) изомерия. Бундай изомерларни ҳосил қилишда қатнашган лигандлар расмий жиҳатдан бир бирига миқдорлари тенг бўлган атомларга эга бўлади. Бундай изомерияга $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Cl_2]$ ва $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ лар мисол бўлаолади.

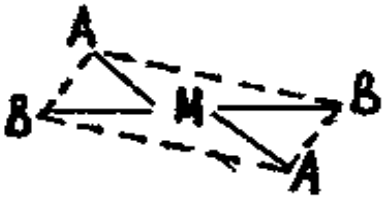
Юқорида айтилгандек, стереоизомерия икки кўринишда бўлади: а) геометрик ёки цис- ва транс-изомерия, б) оптик изомерия.

Таркиби бир хил, лигандлари марказий атом атрофида турли тартибда жойлашган координацион бирикмалар ўзаро геометрик изомерлар деб аталади.

Биринчи навбатда координацион сони 4 га тенг бўлган координацион бирикмаларни кўриб чиқамиз. Бундай координацион бирикмалар текис квадрат ёки тетраэдр шаклида бўлиши мумкин. $[MA_2B_2]$ таркибли координацион бирикма учун иккита геометрик изомер маълум. Агар комплекс бирикма геометрияси квадрат шаклида десак, бу координацион бирикма изомерларида лигандлар қуйидаги тартибда жойлашади:

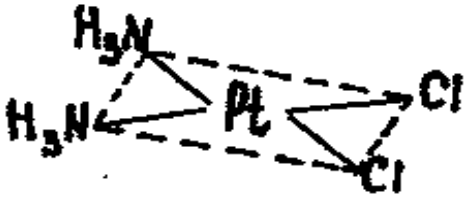


цис-изомер



транс-изомер

Агар комплекс лигандлари тетраэдр чўққиларига жойлашади деб фараз қилсак, у ҳолда $[MA_2B_2]$ таркибли координацион бирикма фақат бир изомердан иборат бўлиши керак, бу эса тажрибага зид келади. Демак, $[MA_2B_2]$ таркибли координацион бирикма тетраэдр шаклида бўлганда бундай изомерия кузатилмайди. Масалан, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ни олайлик. Бу формулага иккита туз мос келади: 1) қовоқ рангли Пейроне тузи *цис*-тузилишга эга:



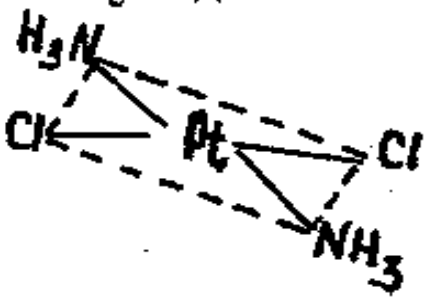
Бу тузда иккала хлор иони ва иккала аммиак молекуласи ёнма-ён жойлашади. У ўзининг тўртта лигандини тиомочевинага алмаштира олади:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2]+4CS(NH_2)_2 \rightleftarrows [Pt\{CS(NH_2)_2\}_4]Cl_2+2NH_3$$

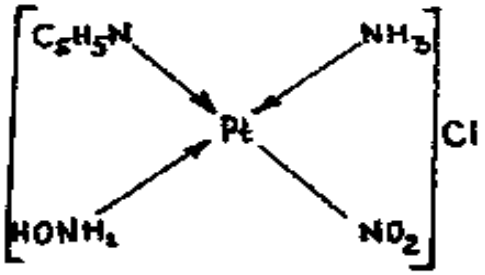
Рейзе тузи *транс*-тузилишга эга, у оч-сарғиш рангли ўзининг фақат иккита хлорини тиомочевинага алмаштира олади:

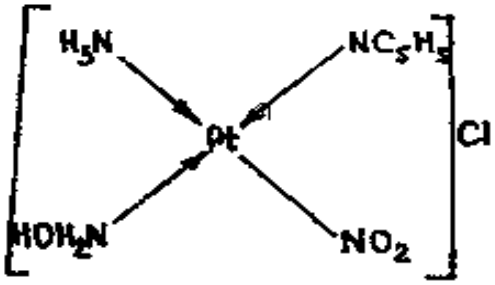
$$[Pt(NH_3)_2Cl_2]+2CS(NH_2)_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2$$

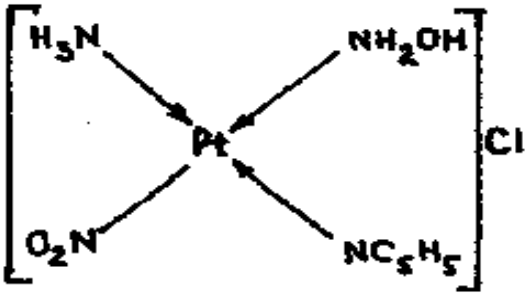
Демак, Рейзе тузини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



$[MA_2BC]$ турдаги координацион бирикмаларда ҳам иккитадан геометрик изомер бўлиши мумкин. МАВСД турдаги координацион бирикмаларда эса учта изомер бўлади. И. И. Черняев 1926 йилда $[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(C_5H_5N)]Cl$ таркибли координацион бирикманинг учта изомерини синтез қилди, уларнинг координацион шакллари қуйидагича:







Таркиби MA_6 бўлган координацион бирикмалар геометрик изомерларга эга эмас, чунки октаэдрдаги 6 чўққи лигандлари бир-биридан фарқ қилмайди. Бу хулоса тажрибада ҳам тасдиқланган. Агар MA_6 даги битта лиганд А ни лиганд В га алмаштирсак, MA_5B турдаги координацион бирикма ҳосил бўлади. Лиганд В октаэдр чўққисининг қайси бирига жойлашмасин, барибир унинг октаэдрдаги 5 та лиганд А ларга муносабати ўзгармайди.

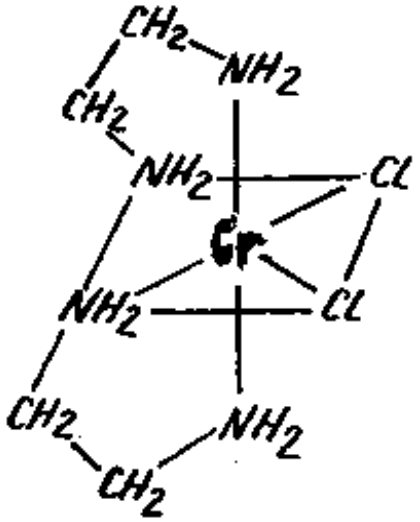
Агар MA_5B даги яна бир лиганд А ни лиганд В га алмаштирсак, MA_4B_2 турдаги координацион бирикма ҳосил бўлади. Бу координацион бирикма 2 та геометрик изомерга эга.

Цис- ва *транс*-изомерлар бошқа-бошқа кимёвий хоссалар намоён қилади. Улар ўзининг ранги ва эрувчанлиги билан ҳам бир-биридан фарқ қилади. XI.4-жадвалда баъзи координацион бирикмаларнинг *цис*- ва *транс*-изомерлари ранги кўрсатилган.

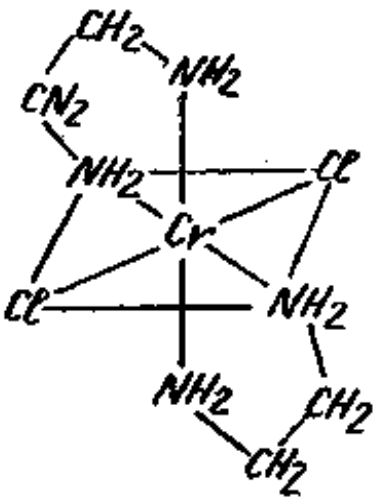
XI.4-жадвал

Баъзи геометрик изомерларнинг ранглари

Комплекс бирикма формуласи	*цис*-изомернинг ранги	*транс*-изомернинг ранги
1. $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$	сариқ-жигарранг	қовоқ ранг
2. $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$	зангори-бинафша (виолео-туз)	яшил (празео-туз)
3. $[Co(H_2O)_2En_2]Cl_3$	тўқ-қизил	қизғиш-жигарранг
4. $[CrCl_2En_2]Cl$	бинафша	кулранг-яшил

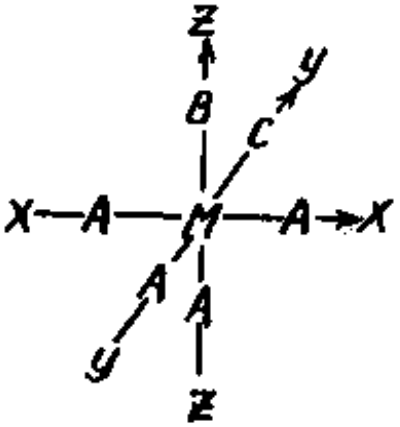


Цис-изомер

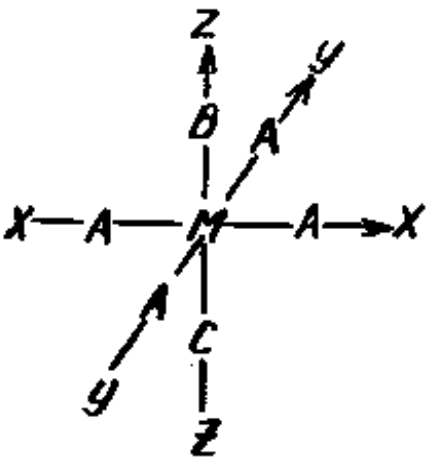


Транс-изомер

MA_4B_2 координацион бирикмадаги битта лиганд В ни лиганд С га алмаштирилса, MA_4BC турдаги координацион бирикма келиб чиқади. Бу координацион бирикма ҳам 2 та геометрик изомерга эга:

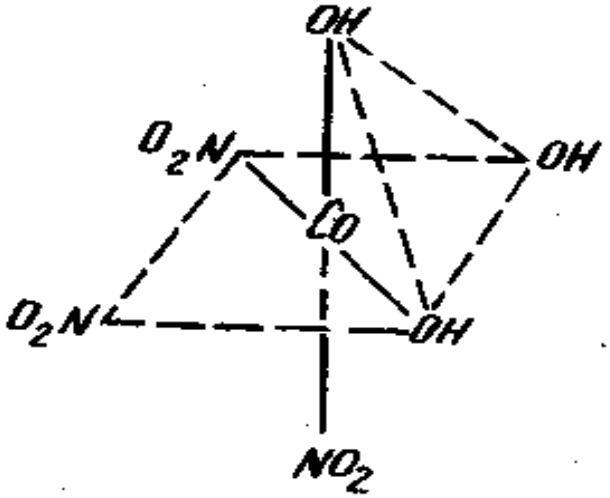


Цис-изомер

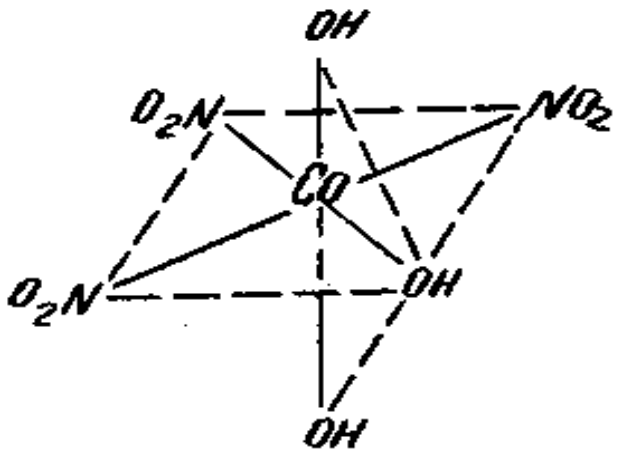


Транс изомер

MA_3B_3 турдаги октаэдрик координацион бирикмалар ҳам иккита изомерга эга. Масалан, калий тринитротригидроксокобальт (III) $K_3[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ ионининг изомерларини қуйидагича ёзиш мумкин:



юза-изомер



меридиональ-изомер

Бундай тузилишли бирикмаларда *юза*-изомер деб аталадиган бир хил табиатли лигандлар (OH^- ёки NO_2^-) октаэдрнинг бир учбурчакли ён томонига тегишли чўққини эгаллайди, *меридиональ* изомерларида эса шундай лигандларнинг иккитаси марказий атомнинг икки қарамақарши томонида бир ўқ устида жойлашади. Бундай изомерларни *цис*— ва *транс*-изомерлар деб аташ тўғри бўлмайди.

Координацион бирикмаларда бошқа-бошқа таркибли лигандлар сони ортган сари изомерлар сони ҳам ортади. $[MA_3B_2C]$ таркибли координацион бирикма 3 та, $[MA_2BC]$ ва $[MA_3BCD]$ таркибли бирикмалар 4 тадан, $[MABCD]$ нинг эса 6 та геометрик изомери мавжуд.

Координацион бирикманинг изомерлари бир хилда барқарор бўлавермайди. Унинг беқарор изомерлари барқарорроқ ҳолатларга ўтиши мумкин. Бу жараённинг тезлиги марказий атомнинг хоссаларига боғлиқ. Масалан, платинанинг координацион бирикмаларида бу жараён жуда суст борса, палладийнинг координацион бирикмаларида тез амалга ошади. Палладийнинг $[PdCl_2(NH_3)_2]$ таркибли координацион бирикмаси *цис*-изомер ҳолатидан *транс*-изомер ҳолатига ўтади. Агар икки изомер-

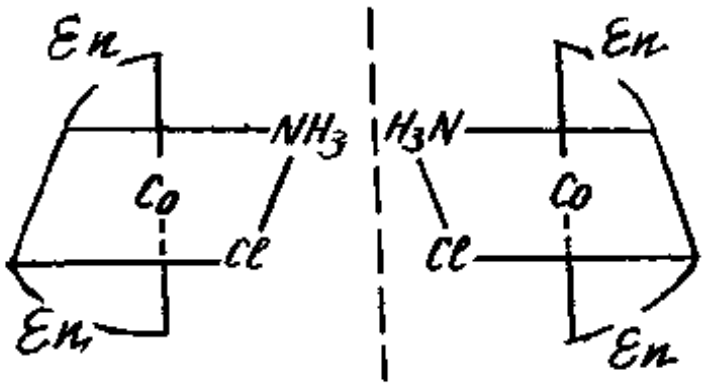
нинг бир-бирига айланиш тезлиги ўзаро фарқ қилса, унда фақат уларнинг барқарор изомери мавжуд бўлади.

Таркибида тўрт хил лигандлари бор [МАВСД] таркибли комплекс учун геометрик изомерлар сони учга тенг.

Координацион бирикманинг таркиби мураккаблашган сари геометрик изомерларнинг сони ортиб боради. Масалан, $[MA_3BCД]$ таркибли октаэдрик координацион бирикма 4 та геометрик изомерга эга. $[MA_2B_2CД]$ таркибли октаэдрик координацион бирикмада ҳам тўртта геометрик изомер бўлиши мумкин.

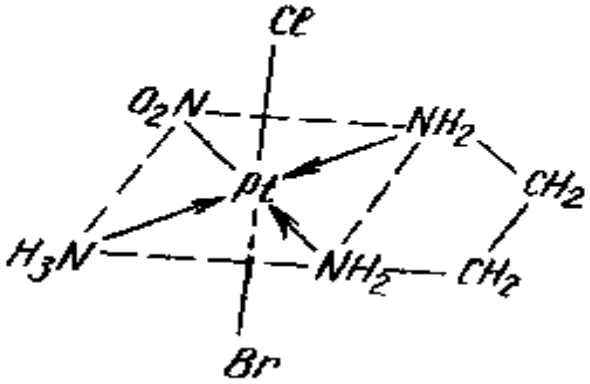
Рус олимларидан А. Д. Гельман ва Л. Н. Эссен $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)\cdot NO_2ClBrJ]$ таркибли октаэдрик координацион бирикманинг бир неча изомерларини синтез қилишга муваффақ бўлдилар. Назарий мулоҳазалар бундай таркибли октаэдрик координацион бирикмада 15 та геометрик изомер бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Агар бу изомерларнинг ҳар бири учун иккитадан оптик изомер тўғри келишини ҳисобга олсак, жами 30 та изомер мавжудлигини билиб олиш мумкин.

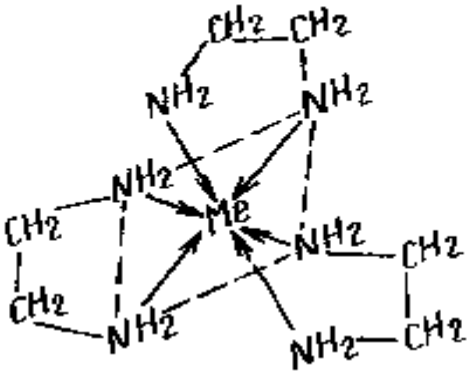
Оптик изомерия. Молекулалари симметрия марказига ёки симметрия текислигига эга бўлмаган ва молекуляр массаси тенг бўлган моддалар ўзаро *оптик изомерлар* деб аталади. Бу моддаларнинг бири ёруғликнинг қутбланиш текислигини ўнгга (*d*-шакл), иккинчиси чапга (*l*-шакл) буради, бошқача айтганда улар оптик фаоллик намоён қилади. *d*-шаклдаги моддани *l*-шаклдаги модданинг кўзгудаги акси деб қараш мумкин. Масалан, $[CoEn_2NH_3Cl]X_3$ цис-координацион бирикма қуйидаги икки оптик изомер ҳосил қилади:



(узлукли чизиқни кўзгу текислиги деб қабул қилинг)

Оптик фаол бирикмалар молекулалари симметрия марказига ва симметрия текислигига эга бўлмайди.





Оптик фаолликнинг сабаби сифатида қуйидагиларни кўрсатиш мумкин.

1. Марказий ион асимметрия хусусиятига эга бўлиши, масалан:

2. Молекуланинг лигандлари полидентат хусусиятга эга бўлиши сабабли асимметрия пайдо бўлади:

3. Лиганд атомларидан бирининг асимметрияга эга бўлиши (масалан, оптик фаол аминокислота координацияда қатнашган ҳолда) ёки координацияланган атомда янги боғ пайдо бўлиши туфайли асимметрия ҳолати пайдо бўлади.

Оптик изомерия ҳодисаси координацион ионнинг фазода турлича жойланишидан келиб чиқади. Айни координацион бирикманинг иккала шакли бир хил молекуляр электр ўтказувчанлик ва кислота-асослик хоссаларга эга бўлади. Лекин улар бошқа оптик фаол моддалар билан реакцияларга киришиши ва бирикиши жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Масалан, $[Co\epsilon n_3]Br_3$ координацион бирикманинг *l*-шакли *l*-кварцга, *d*-шакли эса *d*-кварцга бирикади.

Оптик изомерия ҳам координацион бирикма таркибидаги атомларнинг фазода бошқа-бошқа тарзда жойлашиши натижасида ҳосил бўлади. Тўртта лиганди бир-биридан фарқ қиладиган тетраэдрик типдаги комплекс [М(АВСД)] ни кўриб чиқайлик. Бу шаклларнинг бири иккинчиси устига қўйилганида уларнинг айрим ўхшаш нуқталари бир-бирини қопламайди. М(АВСД) таркибли тетраэдрик координацион бирикмада ички симметрия текислиги мавжуд эмас. Бу координацион бирикманинг марказни кесиб ўтган текисликнинг иккала ён томонида ҳам иккитадан турли хил лигандлар жойлашган бўлади.

XI.9. Координацион бирикмаларни номлаш

Координацион бирикмаларни номлашда баъзан уларнинг рангидан ёки шу моддани кашф этган олим номидан фойдаланилади.

А. Вернер координацион бирикмаларни номлаш учун «рационал номенклатура» яратди. Рационал номенклатура координацион бирикмаларнинг таркиб ва тузилишини акс эттириши, яъни номи модданинг табиатига мос бўлиши керак эди. Тузсимон координацион бирикмаларни икки сўз билан, ноионоген бирикмаларни бир сўз билан аташ таклиф қилинди. Шунингдек, аммиак — «аммин», сув — «акво», олтингугурт — «тио», OH — «гидроксо», «—O—O—» эса «пероксо», хлор — «хлоро», фтор-«фторо» ва ҳоказо сўзлар билан ифодаланадиган бўлди.

1963 йилдан бошлаб таклиф қилинган номенклатура халқаро назарий ва амалий кимё иттифоқи термин комиссияси томонидан тасдиқланган.

Ионларни номлашда биринчи навбатда катион, ундан кейин анион аталади. Масалан:

$[Ag(NH_3)_2]Br$ — диамминкумуш(I)-бромид

$K_2[CuCl_3]$ — калий трихлоромис(I)

Лигандларни номлашда аввал анион, сўнгра нейтрал ионлар ва ундан кейин катион номи айтилади (уларнинг орасига дефис қўйилмайди. Анионларни аташда дастлаб оддий анион, ундан кейин кўп атомли анион номи айтилади. Уларнинг номига «ат» қўшимчаси қўшилади. Масалан, $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ — калий дихлородинитроплатинат (II).

Лигандлар сонини ифодаловчи қўшимчалар. Оддий лигандлар сонини ифодалашда ди-, три-, тетра-, пента-, гекса— ва ҳоказо қўшимчалар ишлатилади. Масалан:

$K_4[Fe(CN)_6]$ — калий гексацианотемир(II)

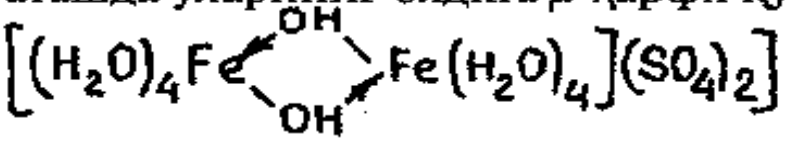
$K_3[Fe(CN)_6]$ — калий гексацианотемир(III)

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — гексааквоалюминий хлорид

Марказий ионнинг оксидланиш даражасини кўрсатиш учун уни қавс ичида лотин рақамлари билан ифодаланади. Масалан:

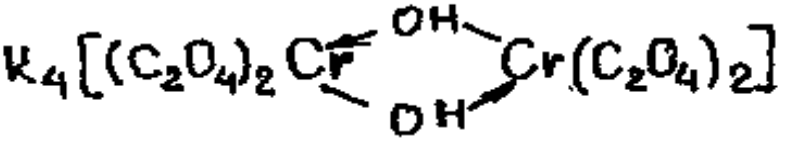
$[Cu(NH_3)_2](OH)$ — диамминмис(I) гидроксид

Бир координацион марказни иккинчиси билан боғлаб турувчи «кўприк» вазифасини бажараётган группаларни аташда уларнинг олдига μ-ҳарфи қўйилади. Масалан:



— ди- μ-гидроксоок-

таакводитемир (III)-сульфат

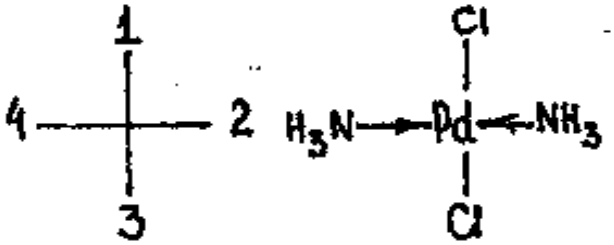


— калий ди-μ-гидрок-

сотетра-оксалатодихром (III)

Геометрик изомерларни номланишида уларнинг рақам белгиларидан ёки *цис*— ва *транс*-терминлардан фойдаланилади.

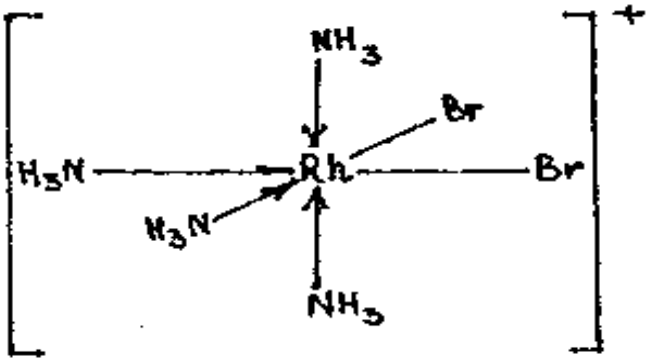
Масалан:



транс-дихлордиамминпалладий (II) ёки 1,3-дихлордиамминпалладий (II)

Октаэдрик координацион бирикмаларни номлашда ҳам рақам белгилардан ва *транс*-, *цис*-терминлардан фойдаланилади.

Масалан:



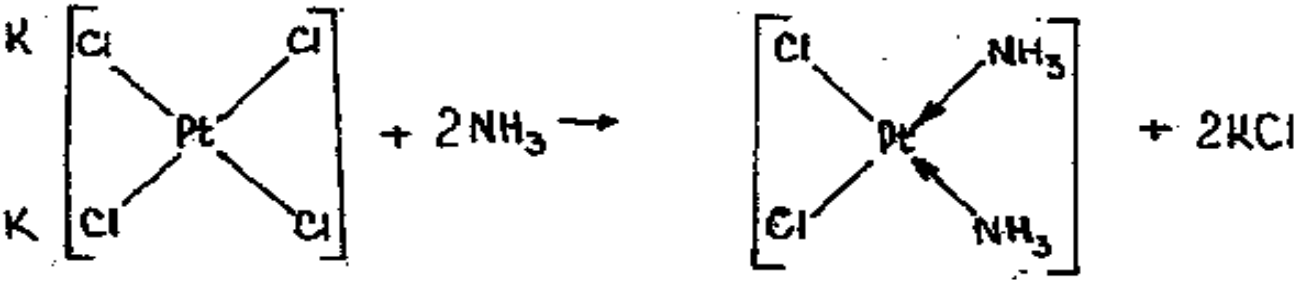
— *цис*-дибромотетраамминродий (III) ион

XI.10. Координацион бирикмалар кимёсининг муҳим қоидалари

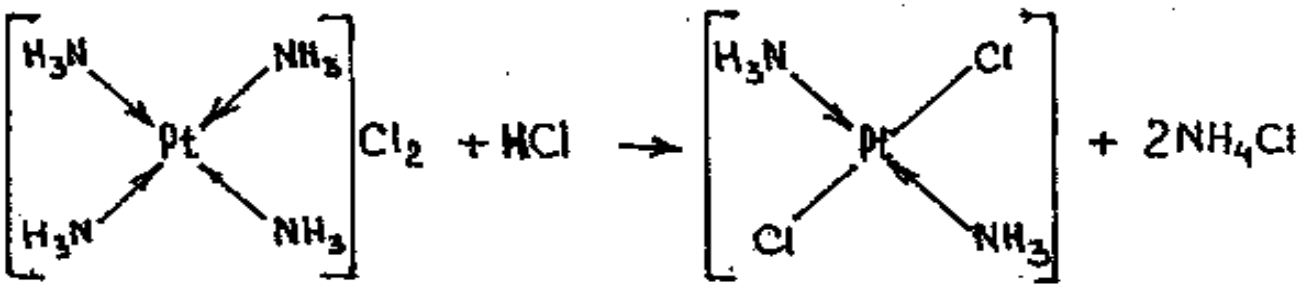
1. Пейроне қоидаси. **Ацидокомплекслар аммиак ёки аминлар билан реакцияга киришганида *цис*-изомер ҳолатидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади.**

Масалан, агар эритмада калий тетрахлороплатина (II) — $K_2[PtCl_4]$ нинг 1 моль миқдорига 2 моль аммиак қўшсак,

цис-дихлородиамминплатина ҳосил бўлиб, KCl ажралиб чиқади:



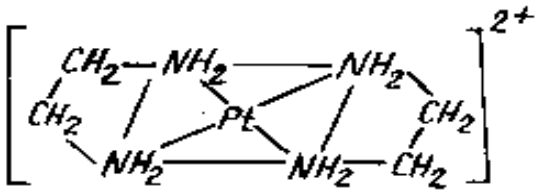
2. Иоргенсен қоидаси. **Аммиакатлар кислоталар таъсирида парчаланганида, кўпинча, *транс*-изомер ҳолатидаги ацидобирикмалар ҳосил бўлади.** Масалан, тетрамминплатина (II) хлорид $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ни HCl билан парчалаганимизда *транс*- дихлордиамминплатина (II) ҳосил бўлади:



3. Л. А. Чугаевнинг ҳалқа қоидаси

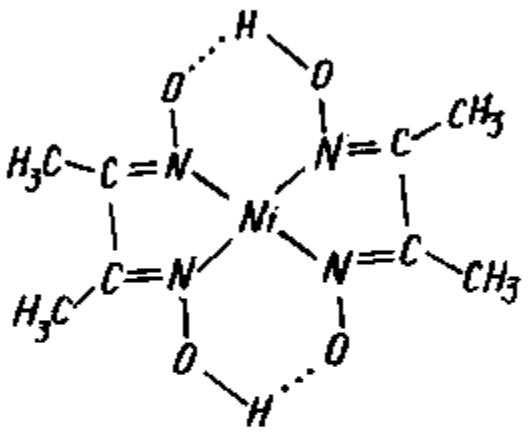
Л. А. Чугаев 1906 йилда таркибида беш ва олти аъзоли ҳалқалари бўлган координацион бирикмалар энг барқарор бўлади, деган қоидани таърифлади.

Тўрт аъзоли ҳалқага эга бўлган координацион бирикмалар камроқ мустаҳкам бўлади, уч аъзоли ҳалқаси бўлган координацион бирикмалар беқарордир. Масалан, платинанинг этилендиаминли бирикмаси $[Pt(NH_2{-}(CH_2)_2{-}NH_2)_2]Cl_2$ таркибида иккита беш аъзоли ҳалқа бор:



Бу бирикма ниҳоятда барқарор; унга HCl таъсир эттирсак ҳам парчаланмайди.

Икки валентли никелнинг глиоксимли бирикмасида иккита беш ва иккита олти аъзоли ҳалқалар борлиги учун бу бирикма жуда ҳам барқарордир:



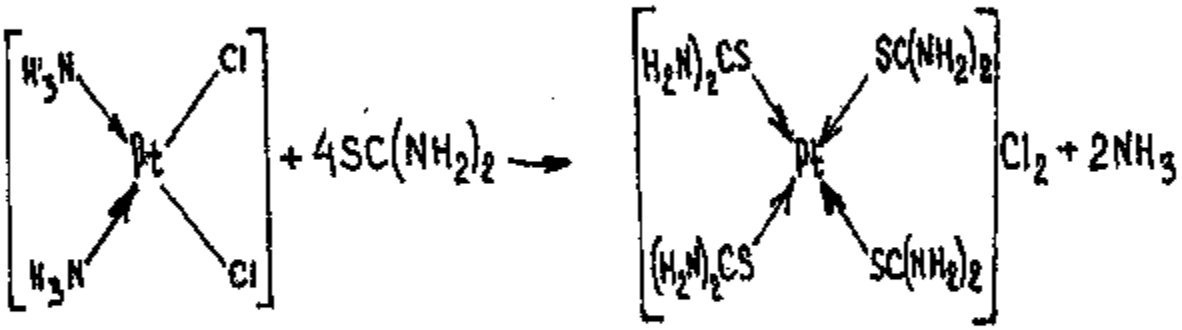
XI.5-расм. Никель(II)нинг диметилглиоксим билан ҳосил қилган бирикмасининг тузилиши.

Бу бирикма ҳатто HCl билан қайнатилганда ҳам парчаланмайди; уни фақат концентрланган нитрат кислота ва зар суви ($3HCl+HNO_3$) гина емиради.

4. Н. С. Курнаков қоидаси. Транс- ва *цис*-шаклларидаги координацион бирикмаларни бир-биридан ажратиш катта аҳамиятга эга.

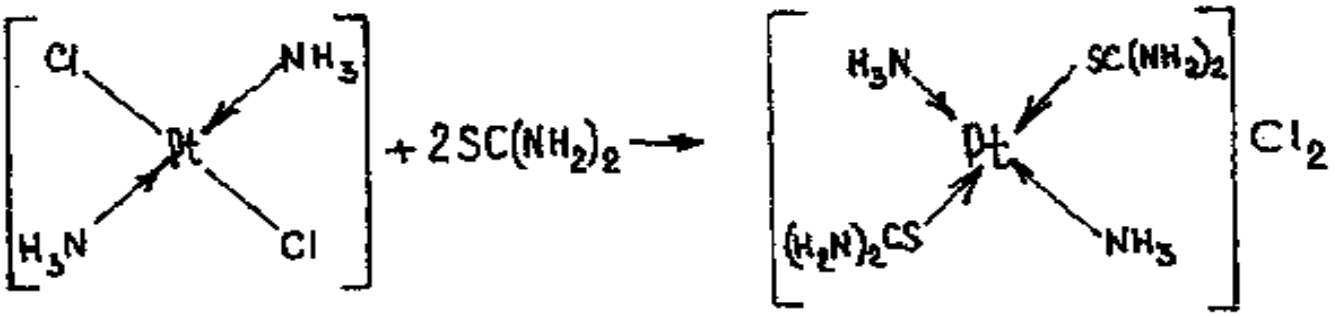
Текширишлар натижасидан маълумки, айни координацион бирикманинг *транс*-шакли унинг *цис*-шаклига қараганда ёмон эрийди.

Транс- ва *цис*-шаклларни бир-биридан фарқ қилишда Н. Курнаков қоидаси ёрдам беради. Н. С. Курнаков *цис*— ва *транс*-диаминларнинг тиокарбамид $SC(NH_2)_2$ билан реакцияга киришишини текширди, натижада *цис*— изомердаги лигандларнинг тиокарбамидга тўлиқ алмашиниши аниқланди:



цис-изомер

Транс-изомерларида эса лигандлар тиокарбамидга тўлиқ алмашинмайди, балки турли лигандли (аралаш) координацион бирикмалар ҳосил бўлади:



транс-изомер

Л. А. Чугаев ўзининг ҳалқали координацион бирикмалар ҳақидаги қоидасини тажрибада ҳосил қилинган маҳсулотларни сифат жиҳатидан текшириш маълумотлари асосида таърифлаган эди. XX асрнинг 40-йилларидан бошлаб бу соҳада миқдорий маълумотлар олинадиган бўлди. Шварценбах 1952 йилда амалий натижаларни умумлаштириб, хелат эффект қоидасини қуйидагича таърифлади. Циклик координацион бирикма M[AA] нинг ҳосил бўлиш константаси ноциклик координацион бирикма $\left[MA_2^{1-}\right]$ нинг ҳосил бўлиш константасидан бирнеча марта каттадир (A′ — хоссалари AA нинг хоссаларига яқин бўлган монодентат лиганд, AA эса — бидентат лиганд). Мисол тариқасида 2 та координацион бирикмани кўриб чиқамиз; бири ноциклик координацион бирикма $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ унинг сувдаги эритмада ҳосил бўлиш константаси $K=5\cdot10^9$, иккинчиси циклик координацион бирикма $[NiEn_3]Cl_2$, унинг айни шароитда ҳосил бўлиш константаси $K=2\cdot10^{19}$. Бинобарин, хелат координацион бирикма нохелат координацион бирикмага қараганда деярлик 10^{10} марта барқарордир. Бунинг сабабини тушуниш учун келтирилган мисолдаги координацион бирикмалар ҳосил бўлганида стандарт Гиббс энергиясининг ўзгариши ΔG° ни аниқлаш керак. Агар циклик координацион бирикманинг ҳосил бўлиш тенгламасидан ноциклик координацион бирикманинг ҳосил бўлиш тенгламасини айириб ташласак, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$Ni^{2+}_{(э)} + 3en \rightarrow [Nien_3]^{2+}$$

$$\underline{Ni^{2+}_{(э)} + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}}$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(э)} + 3en_{(э)} \rightarrow [Nien_3]^{2+} + 6NH_{3(э)}$$

Бу реакция учун $K=2\cdot10^{19}:5\cdot10^9=4\cdot10^9$. Бундан изобар-изотермик потенциал қиймати: $\Delta G^\circ = -2{,}303RT\lg K =$

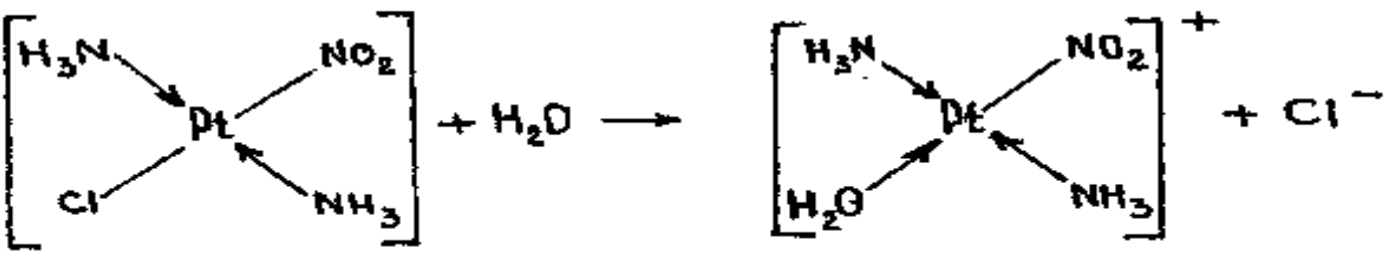
$-2{,}303 \cdot 8{,}31 \cdot 298 \lg 4 \cdot 10^9 = -54{,}69$ кЖ·моль$^{-1}$ бўлади. Тажрибада топилган $\Delta H^\circ = -12$ кЖ·моль$^{-1}$ ни ҳисобга олиб $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ + \Delta G^\circ = -12 - (-54{,}69) = -66{,}69$ кЖ·моль$^{-1}$, ундан $\Delta S^\circ = -66{,}69 : 298 = -0{,}22$ кЖ·моль$^{-1} = -220$ Ж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ бўлади.

Энтальция ва энтропия факторлари реакциянинг чапдан ўнг томонга боришини тақозо қилади, чунки ΔG° нинг ишораси манфийдир. Бу ерда энтропия фактори реакциянинг ўнг томонга боришини таъминлайди. Демак, ушбу реакцияда хелат эффекти, асосан, энтропия эффекти муҳим аҳамиятга эга. Бунинг сабабини қуйидагича изоҳлай оламиз. Бу реакцияда никель иони 6 та аммиак молекулалари билан қуршалган эди. Унга этилендиамин қўшилганда 6 та аммиак молекуласи ўрнини 3 та этилендиамин молекуласи банд қилди. Реакция натижасида эркин бўлган заррачалар миқдори 3 мольга кўпаяди. Демак, этилендиаминнинг қўшилиши системадаги комбинациялар сонини ёки «тартибсизликни», яъни энтроцияни оширади. Шу сабабли ҳалқали координацион бирикмалар оддий ноциклик бирикмаларга қараганда барқарор бўлади.

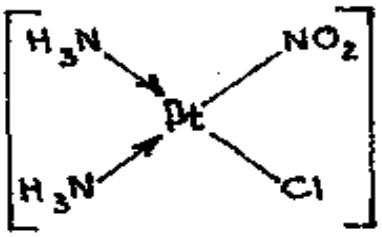
5. И. И. Черняевнинг транс-таъсир қоидаси. 1926 йилда И. И. Черняев 2 валентли платинанинг текис квадрат бирикмалари изомерларини текшириш натижасида координацион бирикмалар кимёси учун жуда муҳим қоидани таърифлади:

координацион бирикмаларда бирор лиганд билан марказий ион орасидаги боғланишнинг нисбий мустаҳкамлиги ўша лигандга нисбатан транс-ҳолатда турган бошқа лиганд табиатига боғлиқ.

Марказий атом билан лиганд орасидаги боғнинг ковалентлик табиатини кучайтирадиган лиганд ўзининг қаршиси (*транс*-ҳолат)даги лиганд билан боғланган атом боғининг ионли даражасини кучайтиради ва унинг бошқа лигандларга алмашинишини осонлаштиради (фақат октаэдр ва текис квадрат геометрияли координацион бирикмаларда). Эритмаларда алмашиниш ҳодисаси юз бериши учун боғ табиати ионли бўлиши керак. Масалан, NO_2 группа Cl^- га нисбатан кучлироқ *транс*-таъсир кўрсатиш сабабли Cl^- нинг реакцион фаоллиги ортади:



бундай жараён тезлиги *цис*-изомер



да

жуда суст боради.

Координацион бирикмаларда боғланиш характери (ковалентлик ёки ионли даражаси) марказий атом хоссасига ҳам боғлиқ.

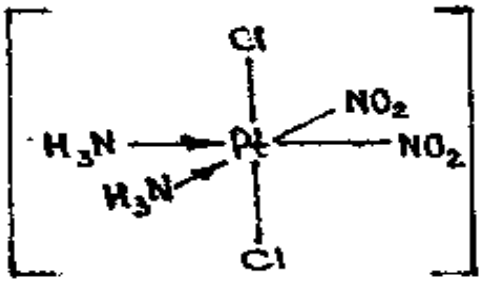
И. И. Черняев ўз тажрибаларида турли лигандларнинг Pt(II) иони учун *транс*-таъсир қаторини тузиб чиқди:

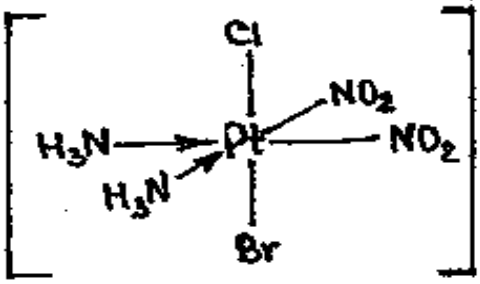
$R_2S>NO_2^-$, $I^->Br^->Cl^->F^->OH^-...RNH_2>NH_3>H_2O$

Платина (IV) учун эса бу қатор бирмунча фарқ қилади:

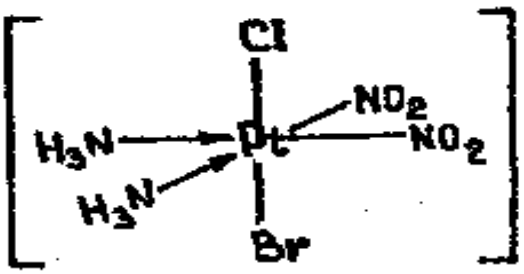
$I^->Br^->Cl^->OH^->en>NH_3$, NO_2^-

Транс-таъсир қонунияти VIII гуруҳ элементларидан Pt(II), Pt(IV), Ir(III), Rh(III), Co(III), Pd(II) лар учун бажарилиши аниқланган. Бу қонуният кимёвий боғланиши ковалент хусусиятга эга бўлган координацион бирикмаларга хос баъзи ҳодисаларни — Курнаков, Пейроне, Иоргенсен қоидаларини, Pt(II) ва Pt(IV), Pd(II) бирикмаларида қўш кристалланиш натижаларини тушунтиришда ёрдам беради. Бу қонуният асосида комплекс ионнинг ички қобиғида алмашиниш реакциясининг йўналишини, изомерларда баъзиларининг турғунлигини, изомерларнинг бир-биридан айрим хоссалари (электр ўтказувчанлик, оптик ва кислота-асослик хоссалари билан фарқ қилишини тушунтириш мумкин.

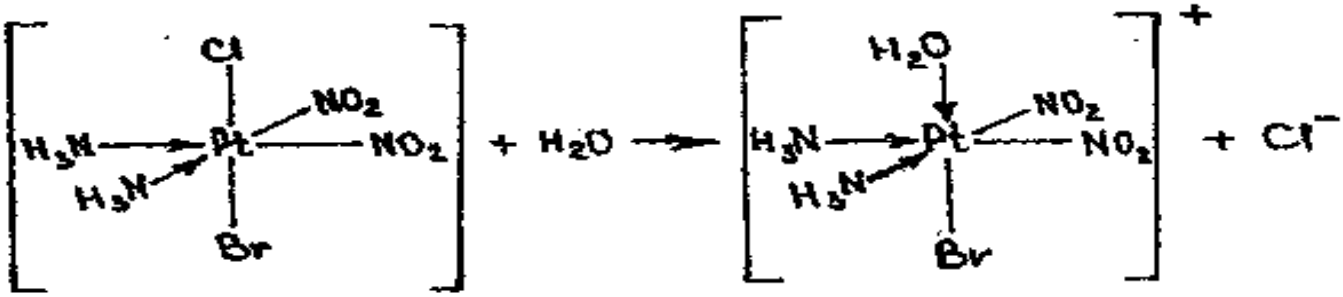
Масалан, 

ва 

молекулалари бир-биридан Cl—Pt—Cl ва Br—Pt—Br координатидаги *транс*-актив лигандлари билан фарқ қилади. Уларнинг эквимоляр миқдордаги аралашмасининг эритмасидан кристалл ҳолда ажратиб олинган модда



таркибга эга. Ҳосил бўлган *транс*-ҳолатдаги хлор билан Pt заиф боғланганлиги сабабли унда қуйидаги реакция кузатилади:



Бу қонуният асосида баъзи аралаш лигандли комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлмаслигини тушунтириш мумкин. Масалан, $[PtCl_4]^{2-}$ нинг эритмасига тиомочевина қўшилганда $PtCl_2(Thio)_2$ бирикма эритмада ҳосил бўлиши номаълум, унинг сабаби *цис*-ҳолатда Thio молекуласи жойлашган модда ҳосил бўлмайди, Thio нинг *транс*-таъсири кучли бўлиши Cl^- нинг марказий атом билан боғланишида ионли даражанинг кучайишига ва шу туфайли қўзғалувчан бўлишига олиб келади. Бу қонуният таркиби $[PdCl_3(NO_2)]^{2-}$ бўлган модданинг учта хлор ионларидан бири алмашиниш реакциясида қатнашганда фақат *транс*-актив NO_2^- қаршисидаги Cl^-, таркиби $[PdCl_3(NH_3)]^-$ бўлган молекуласида алмашиниш жараёни (бир моль «кириб келувчи» модда билан бир моль комплекс ион қатнашганда) NH_3 га нисбатан *транс* ҳолатда жойлашган Cl^- иони қатнашишини олдиндан айтишга имкон беради.

XI.11. Координацион бирикмаларда кимёвий боғланиш табиати

Вернер назарияси асосида қўшимча валентлик ҳақидаги тасаввурга асосланиб, координацион бирикмаларнинг мавжудлик сабабини ва стерео-кимёсини изоҳлаб бериш мумкин. Лекин координацион боғланишдаги асосий ва қўшимча валентликларнинг маъноси фақат электрон назария асосидагина тўла тушунтирилади. Шунингдек, баъзи координацион бирикмаларда лигандлар нейтрал моле-

кулалар (масалан, H_2O, NH_3, CO, C_2H_2, C_2H_4, C_6H_6 ва ҳоказолар) бўлиши мумкин. Бундай координацион бирикмаларда марказий атом билан лигандлар орасида донор-акцептор (баъзан датив) боғланиш мавжуд. Баъзи координацион бирикмаларда марказий атом расмий ноль валентли бўлади, масалан, $Cr(C_6H_6)_2$, $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$ каби бирикмаларда марказий атом билан лигандлар орасида датив боғланиш ҳосил бўлади.

Координацион бирикмаларда бўладиган кимёвий боғланиш дастлаб Коссель ва Льюис назариялари асосида талқин қилинди. Кейинчалик бу ҳақда уч назария яратилди: 1) валент боғланиш ёки атом орбиталлар методи, 2) кристали майдон ва 3) молекуляр орбиталлар методи (лигандлар майдони назарияси).

XI.11.1. Электростатик (Коссель ва Магнус) назарияси. Марказий ион лигандларни Кулон қонунига мувофиқ электростатик куч билан тортади; лигандлар эса бир-бирига электростатик қаршилик кўрсатади. Коссель ва Магнус фикрича n та манфий бир зарядли ионлар билан нейтралланган n зарядли мусбат заррача яна бошқа манфий заррачаларни ўзига тортиш қобилиятини йўқотмайди. Бироқ бу вақтда марказий ион билан лигандлар орасида ўзаро тортишув ва манфий заррачалар орасида ўзаро итаришиш кучлари ҳосил бўлади. Бу назарияда ҳар қайси ион эластик шар деб қаралади; шарларнинг марказлари орасидаги масофа қўшни ионлар радиуслари йиғиндиси (r_1+r_2) га тенг деб олинади.

Масалан, AgI ва $[AgI_2]^-$ заррачаларнинг потенциал энергияларини ҳисоблаб кўрайлик. Ag^+ билан J^- ионининг ўзаро тортишув кучи Кулон қонунига мувофиқ $F_1 = \frac{e^2}{r^2}$ га тенг. Бу системанинг потенциал энергияси эса $E_1 = -\frac{e^2}{r}$ дир. $[AgI_2]^-$ да бир Ag^+ иони бир J^- ионини $F_1 = \frac{e^2}{r^2}$ куч билан тортади; бир J^- иони, иккинчи J^- ионига $F_2 = \frac{e^2}{4r^2}$ га тенг куч билан қаршилик кўрсатади. Бу кучга мувофиқ келадиган потенциал энергия $E_1 = \frac{e^2}{2r}$ га тенг. $[AgI_2]^-$ дан иборат системанинг потенциал энергияси: $E_2 = \frac{e^2}{r} - \left(\frac{e^2}{2r}\right) = -1{,}5\frac{e^2}{r}$ га тенг бўлади.

E_1 билан E_2 ни таққослаш натижасида, $[AgJ_2]^-$ системанинг энергетик афзаллиги AgJ системаникига қараганда ортиқ эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Демак, AgJ ва J^- дан $[AgJ_2]^-$ координацион бирикмасининг ҳосил бўлиши шу система энергия минимумига интилиши керак деган қоидага зид келмайди.

Манфий ионлар орасидаги ўзаро қаршилик кучини марказий ион билан лигандлар орасидаги ўзаро тортишиш кучига нисбати айни системанинг ниқобланиш (экранланиш) коэффициенти (НК) деб аталади. Бу нисбат қанча кичик бўлса, координацион система шунча барқарор бўлади. Юқорида кўриб ўтилган $[AgJ_2]^-$ учун НК қуйидагича ҳисобланади:

$$\text{НК} = F_2 : F_1 = \frac{e^2}{4r^2} : \frac{e^2}{r^2} = 0{,}25$$

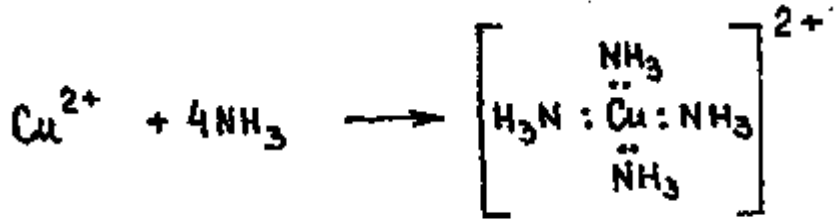
Бирор координацион система ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган энергиянинг миқдори шу системанинг ниқобланиш коэффициентига боғлиқ бўлади: $U = p(n - \text{НК})\frac{e^2}{r}$; бу ерда U — айни комплекс ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган энергия, p -бир валентли лигандлар сони, n— марказий ионнинг валентлиги. U қиймати катта бўлса, координацион бирикма барқарор бўлади. Юқоридаги тенглама *Коссель* ва *Магнус тенгламаси* номи билан юритилади.

Баъзи оралиқ элементларнинг координацион бирикмалари учун Коссель ва Магнус тенгламаси асосида ҳисоблаб топилган боғланиш энергияларининг қиймати тажрибада топилган қийматга мос келмади. Шу сабабли Бете ва Ван-Флэк электростатик назария ўрнига кристалл майдон назариясини таклиф қилдилар.

XI.11.2 Ковалент боғланиш назарияси

Льюис назариясига мувофиқ ковалент боғланиш ҳосил бўлганида ўзаро бирикувчи атомлар орасида умумлашган электрон жуфтлар ҳосил бўлади. Координацион ковалент боғланишда эса, электрон жуфтлар реакциядан аввал ўзаро бирикувчи заррачаларнинг бирида бўлади, кейин умумий бўлиб қолади (донор-акцептор боғланиш). Масалан, аммиак кислоталар билан реакцияга киришганда аммиакнинг азот атомидаги электрон жуфти водород иони билан аммиак ўртасида умумий бўлиб қолади.

NH_4^+ даги барча N—H боғланишлар бир-биридан сира фарқ қилмайди. Бу реакцияда аммиак молекуласидаги азот атоми *донор*, водород иони эса *акцептор* вазифасини бажаради. Аммиак молекуласи ўзининг электрон жуфтини водороддан бошқа ионларга ҳам бериши мумкин. Масалан:



Г. Льюис бу реакцияларни кислота билан асоснинг ўзаро таъсирланиш реакцияси деб қаради. Г. Льюис назариясига мувофиқ, кислота деганда ўзига электрон жуфтларини қўшиб олиш қобилиятига эга бўлган моддани тушуниш керак; асос эса ўзидан электрон жуфтлар беришга қобил моддадир. Юқоридаги мисолда Cu^{2+} кислота ва NH_3 асос ролини бажаради. Льюис назариясининг координацион бирикмаларга оид қисмларини Сиджвик ривожлантирди. Унинг фикрича, координацион бирикмалар ҳосил бўлганда марказий ионнинг барча электронлари билан лигандлар берган барча электронлар йиғиндиси (бу йиғинди эффектив атом рақами номини олган) айни марказий ионга яқин турган инерт газнинг тартиб рақамига тенг бўлиши керак. Масалан, $K_4[Fe(CN)_6]$ даги Fe^{2+} ионининг 24 электрони бор, унга бирикқан олтита CN^- ионида 12 электрон бор, уларнинг йиғиндиси 24+12=36 дир. Бу сон криптоннинг тартиб рақамига тенг.

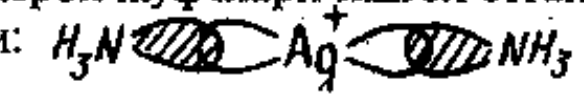
Сиджвик назарияси жуда содда ва тушунарли бўлиб кўринса ҳам жуда кўп координацион бирикмаларнинг тузилишини тўғри изоҳлай олмади ва унинг ўрнини валент боғланишлар назарияси эгаллади.

XI.11.3. Валент боғланишлар назариясига мувофиқ, координацион бирикмаларда марказий ион билан лагандлар орасида донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлади: марказий ион акцептор, лигандлар донор вазифасини бажаради, бу назарияда марказий ион орбиталларининг гибридланиши ҳам назарда тутилади. Назарда тутиладигина эмас, ҳатто муҳим аҳамиятга ҳам эга. Гибридланиш концепцияси координацион бирикмалар учун Л. Полинг томонидан ривожлантирилди. Бу концепция, координацион бирикмаларнинг структур формулаларини валент боғланишлар усули асосида изоҳлашга имкон беради.

Мисол тариқасида координацион ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ ни валент боғланишлар нуқтаи назаридан қараб чиқайлик. Кумуш иони Ag^+ нинг электрон конфигурацияси Z=47 [Kr] $4d^{10}5s^05p^0$ ёки фақат ташқи валент қаватни тасвирласак:

Ag^+ 

дан иборат. Ag^+ нинг валент қаватидаги тўртта бўш катакдан фақат иккитаси (5*s*- билан 1 та 5 *p*-) электрон жуфтлар учун акцепторлик вазифасини бажаради.

Кумуш ионининг 5*s*- ва битта 5*p*- орбиталларидан иккита гибридланган *sp*- орбитал ҳосил бўлади. Ag^+ нинг бу иккита гибрид орбиталига иккита аммиак молекуласи яқин келиб, бу гибрид орбиталларни NH_3 молекулалари ўзининг тақсимланмаган электрон жуфтлари ишғол этган орбиталлари билан қоплайди: 

Натижада аммиакнинг тақсимланмаган электрон жуфти кумуш билан азот атоми орасида умумлашади, бу ҳолат электрон жуфти учун энергетик жиҳатдан афзалроқ бўлади, бундай координацион боғланиш оддий ковалент боғдан фарқ қилмайди.

Иккинчи мисол тариқасида $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ учун қуйидаги мулоҳазани юритиш мумкин: Pt(Z=78) атоми [Xe] $4f^{14}5d^96s^1$, платинанинг 2+ иони эса: [Xe] $4f^{14}5d^86s^06p^06d^0$ тузилишга эга. Фақат валент қаватнинг ўзини ёзайлик: Pt^{2+} $5d^86s^06p^0$. Бу ерда 5*d*-, 6*s*- ва иккита 6*p*- орбиталлар ўзаро таъсирлашиб тўртта гибрид орбитал (dsp^2) ҳисобига текис квадрат кўринишидаги шаклни ҳосил қилади.



Ўзининг валент қаватида электрон жуфтлари ҳамда бўш орбиталлари бўлган лиганд ҳам донор, ҳам акцептор вазифасини баражиши мумкин. Фараз қилайлик, бирор металл атомида $d_{x^2-y^2}$-орбитал бўш, d_{xy}-орбитал электронлар билан тўлган бўлсин. Металл атоми аммиак молекулалари билан реакцияга киришсин. Бу ҳолда аммиакнинг бир жуфт электрон булути бўш $d_{x^2-y^2}$ - орбитал би-

лан қопланади, металл атоми билан аммиакдаги азот атоми орасида битта донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлади.

Фосфин PH_3 молекуласида фосфор атоми эркин электрон жуфтларга, ҳамда бўш *d*- орбиталларга эга. Агар $d_{x^2-y^2}$ - орбиталлари бўш бўлган металл билан PH_3 молекулалари реакцияга киришадиган бўлса, битта электрон жуфт PH_3 даги P атомидан металл атомига ўтади: лекин шу вақтнинг ўзида металл атомидаги d_{xy}- орбиталдан бир жуфт электрон фосфор атомига ўтади.

Металл атомидаги электрон жуфтнинг лиганд атомига ўтиши натижасида ҳосил бўлган боғланиш донор-акцептор боғланиш кўринишининг бир тури бўлганлиги учун уни датив π-боғланиш (ёки π-донор боғланиш) деб аталади. Датив π-боғланиш *p*-орбиталлар иштирокида ҳам бориши мумкин. Лекин *d*-орбиталлар иштирокида борган π-донор боғланиш бирмунча пишиқ бўлади. XI.5-жадвалда соф σ-донор, соф π-донор ва аралаш σ, π- донор боғланишлар ҳосил қиладиган лигандлар мисол тарзида келтирилган.

XI.5-жадвал

Координацион бирикмаларда турли хилдаги датив боғлар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги

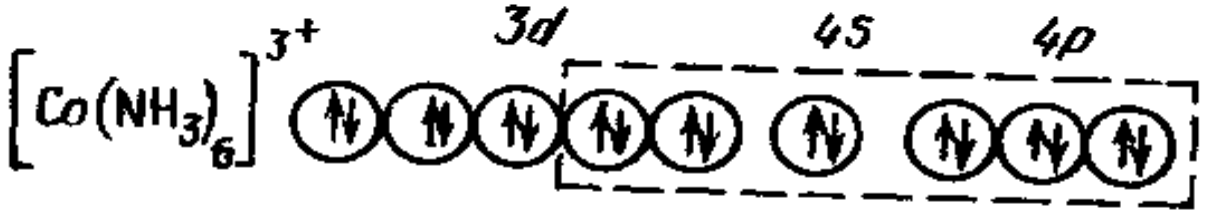
№	Лигандлар	Мисол	Лигандларнинг хоссалари		
			σ-донор	π-донор	π-акцептор
1.	σ-донорлик	NH_3, NF_3	+	—	—
2.	σ-, π-донорлик	F^-, OH^-, H_2O, ROH, R_2O, аминокислоталар, комплексонлар		+	—
3.	σ, π-донорлик (кучсиз π-акцепторлик хоссалар билан бирга)	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, SH^-, SH^-, R_2S, R_2Se, R_3PO	+	+	+
4.	σ-донор, π - акцепторлик	CN^-, CO, NO, PR_3	+	—	+
5.	π-донорлик, π-акцепторлик	$C_6H_5^-$, C_2H_4, C_6H_6	—	+	+

Бу жадвалнинг биринчи ва иккинчи тартиб рақамидаги лигандлар «универсал» лигандлар жумласига киради, чунки улар деярлик π-акцептор хоссалари у қадар кучли бўлмаган барча марказий атомлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилади.

3-қатордаги лигандлар, I, II ва III ёнаки гуруҳча металлари билан координацион бирикмалар ҳосил қилади. 4-ва 5- қатордаги лигандлар *d*-орбиталлари электронлар билан қисман ёки батамом тўлган металлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилади. Яна шуни айтиб ўтиш керакки, давр ичида чапдан ўнгга ўтган сайин икки бир-бирига қарама-қарши ҳолат намоён бўлади: биринчиси — бўш орбиталларнниг сони камайиб боради; бу ҳолат металлнинг максимал координацион сонини камайтиради, бинобарин, координацион бирикмалар ҳосил бўлишига бирмунча чек қўяди; иккинчиси — металл атомидаги энергетик поғоналар чуқурлашади, демак, марказий ион валент орбиталларининг энергияси камайиб лигандларнинг энергияларига тенглаша боради. Натижада металл ва лиганд орасидаги боғланиш пишиқлана боради. Бу икки ҳолат орасидаги муносабат шундай натижага олиб келадики, даврларнинг ўрта қисмига жойлашган элементлар **энг яхши координацион бирикмалар ҳосил қилувчилар** қаторига киради. Металл ионнинг электрон структураси d^6 га яқин бўлганида айниқса октаэдрик координацион бирикмалар кўп ҳосил бўлади.

Мисол тариқасида $[CoF_6]^{3-}$ ва $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ таркибли координацион ионларнинг тузилишини кўриб чиқамиз:

$[CoF_6]^{3-}$. Кобальт атомида жами 27 та электрон бор: $1s^22s^22p^63s^23p^74s^2$. Co^{3+} да эса 24 электрон бўлади: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^0$. Унинг охирги орбиталларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

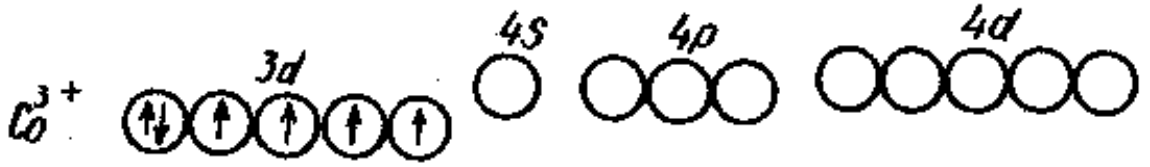


$[CoF_6]^{3-}$ таркибли координацион бирикманинг ҳосил бўлишида Co^{3+} ионининг битта 4*s*-, учта 4*p*- ва иккита 4*d*-орбиталлари ўзаро таъсирлашиб олтита *янги гибридланган орбитални* ҳосил қилади.

Бу янги 6 та орбитал октаэдрнинг чўққилари томон йўналган бўлади. Уларни sp^3d^2- гибрид орбиталлар деймиз. Бу гибрид орбиталларнинг ҳар бирига жойлашадиган битта

F^- иони иккитадан электрон беради. Жаъми бўлиб, Co^{3+} иони 6 та тақсимланмаган электрон жуфт қабул қилади. Натижада $[CoF_6]^{3-}$ таркибли координацион ион ҳосил бўлади. Бу координацион ион сиртқи қават ($4s4p4d$) орбиталларининг гибридланиши натижасида ҳосил бўлгани учун $[CoF_6]^{3-}$ ни сиртқи орбитал координацион бирикмалар жумласига киритилади. Бу координацион ион таркибида тўртта тоқ электрон бор. Шунинг учун у ион парамагнит хоссага эга.

Энди $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ таркибли координацион ионнинг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз: бу ион ҳосил бўлишида ҳам Co^{3+} орбиталлари гибридланади; бу ҳолда иккита $3d$-, битта $4s$- ва учта $4p$-орбиталлар бир-бири билан қўшилиб олтита янги d^2sp^3 гибрид орбиталларни ҳосил қилади ва уларнинг ҳар бирига биттадан аммиакнинг тақсимланмаган электрон жуфтлари жойлашиб, Co^{3+} ион олти жуфт электрон қабул қилади:



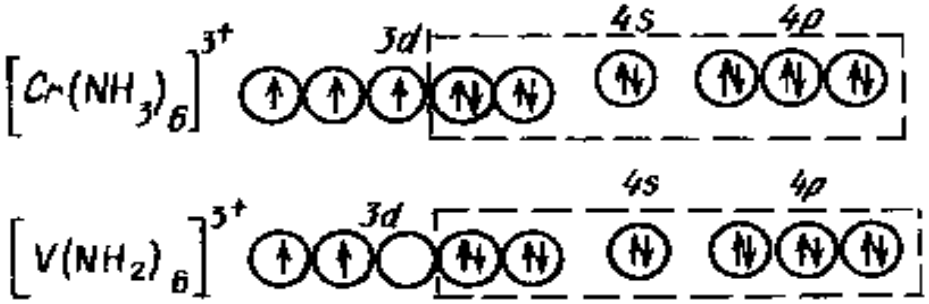
Бундай координацион ион ҳосил бўлишида марказий ионнинг сиртқи қаватидаги s- ва p-орбиталлари билан бирга ички қаватнинг d-орбиталлари иштирок этгани учун $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ички орбитал комплекслар жумласига киради. Бу координацион ионда бирорта ҳам тоқ электрон йўқ. Шунинг учун бу координацион ион диамагнит хоссага эга.

Валент боғланишлар назарияси асосида координацион бирикмаларнинг реакцияларда иштирок этиш қобилиятини олдиндан айтиш мумкин. Координацион бирикмаларнинг ички сферасидаги лигандларнинг эритмаларда бошқа лигандларга (яъни бошқа ион ёки молекулаларга) алмашиш тезлиги координацион бирикманинг ички ёки ташқи орбитал бирикмаси эканлигига ва унинг таркибидаги ички d-орбиталларнинг электрон билан тўлган ёки тўлмаганлигига боғлиқ.

Ташқи орбиталли координацион бирикмаларда лигандларнинг марказий ион билан боғланиши ички орбитал координацион бирикмалардагига қараганда кучсизроқ бўлади. Шунинг учун сиртқи орбитал координацион лигандларнинг ўрнига эритмадан бошқа лиганд келиб алма-

шиниши, ички орбитал координацион бирикмалардагига қараганда осонроқ содир бўлади.

Агар марказий ионнинг ички *d*-орбиталлари электронлар билан тўлмаган бўлса, бундай координацион бирикмаларга эритмадаги ионлардан бири қўшимча лиганд сифатида жойлашади; сўнгра координацион бирикманинг эски лигандларидан бири чиқиб кетади. Шундай қилиб, бир лиганд бошқа лигандга алмашинади. Масалан, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ва $[V(NH_3)_6]^{3+}$ ионлари қуйидаги тузилишга эга:

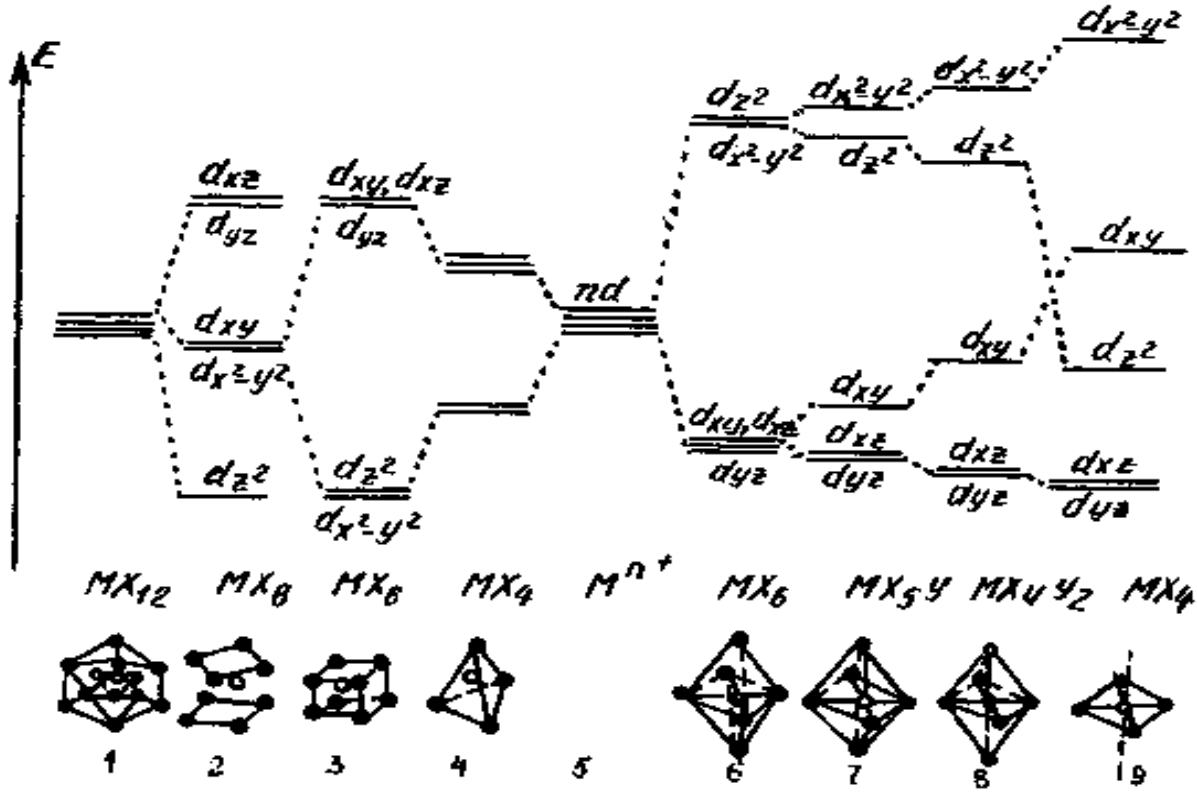


Иккинчи ионнинг ички *d*-орбиталларидан бири бўш бўлгани сабабли бу координацион бирикманинг реакцияга кириш қобилияти $[Cr(NH_3)_6^-]^{3+}$ никидан кучлироқдир.

Валент боғланиш усули координацион бирикмаларнинг кўп хоссаларини тўғри тушунишга имкон берди. Лекин координацион бирикмаларнинг оптик хоссаларини изоҳлаш ва уларнинг стереокимёсига оид масалаларни талқин қилиш, бундай бирикмаларнинг барқарорлигини миқдорий жиҳатдан баҳолаш учун етарли имкониятларга эга бўла олмади.

XI.11.4. Кристалл майдон назарияси

Бу назарияни физик олимлар Г. Бете ва Ван-Флек 1930 йилда таклиф қилган бўлсаларда, фақат 1951 йилдан бошлаб, бу назария кимёда қўлланила бошлади. Кристалл майдон назарияси марказий ионнинг *d*-орбиталларига лигандлар қандай таъсир этади деган саволга жавоб беради. Эркин атом ёки эркин ионнинг *d*-орбиталидаги 5 та ҳолат бир-биридан энергия жиҳатидан фарқ қилмайди, фақат улар бошқа-бошқа томонларга йўналган бўлади. Энергиялари бир-бирига тенг орбиталлар а й н и я о р б и т а л л а р (энергияси жиҳатидан) дейилади. Марказий ионга лигандлар яқинлашуви билан *d*-орбиталдаги электронларнинг энергетик ҳолати ўзгаради, марказий ионнинг *d*-элект-



XI.6-расм. Металл ионларидаги *d*-орбиталларнинг турли симметрияли майдон таъсирида энергиясининг тақсимланиши: *а*—икосаэдр, *б*—антипризма, *с*—куб, *д*—тетраэдр, *е*—сферик симметрия, *ж,з*—октаэдр, *и*—октаэдр (транс-изомер учун), *к*—текис квадрат.

рон булутлари билан манфий лигандлар орасида ўзаро электростатик итаришиш кучи вужудга келади. Бу куч *d*-электронларнинг энергиясини оширади, яъни баъзи *d*-орбиталлар қўзғалган ҳолатга ўтади.

Агар лигандлар октаэдрнинг чўққиларига жойлашган бўлиб, марказий ион октаэдр марказини эгаллайди деб фараз қилсак, $d_{x^2-y^2}$- ва d_{z^2} орбиталларнинг булутлари лигандлар томон йўналган бўлади. Бу орбиталлар лигандларга яқинроқ жойлашади.

Лекин d_{xy}-, d_{yz}-, d_{xz}- орбиталлар булутлари лигандлараро фазога йўналган бўлади. Шу сабабли, лигандлар бу орбиталларга камроқ таъсир кўрсатади. Натижада *d*-орбиталлар энергетик жиҳатдан иккита янги ҳолатга ажралиб кетади (XI.6-расм).

Юқори энергетик ҳолатга кўтарилган d_{x^2} ва $d_{x^2-y^2}$-орбиталлар $e_д$, қуйи энергетик ҳолатдаги d_{xy}-, d_{yz}-, d_{xz}-орбиталлар $t_{2д}$ билан белгиланади.

d-орбиталлар энергиясининг ортиши комплекс ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган энергиянинг маълум қисми

ҳисобига боради. Шундай қилиб, кристалл майдон назариясига кўра *d-электронлар лигандлар банд этган жойларни банд қилмасликка интилади.*

Кристалл майдон назариясига кўра марказий атом билан лигандлар орасида ион боғланиш ёки ион-диполь боғланиш юзага келади. Бу назария марказий атомнинг квант-механик тузилишини ҳисобга олади, лекин лигандларни ҳеч қандай структурага эга бўлмаган шунчаки зарядли нуқталар деб қарайди; уларни фақат электростатик майдон яратувчи зарядли заррачалар деб тасаввур қилади. Шу сабабдан бу назарияни Коссель ва Магнус томонидан яратилган электростатик назариянинг қисман квант-механик асосда ривожланган кўриниши деб қараш мумкин.

Октаэдрик майдондаги t_{2g}- ва e_g-орбиталларнинг энергиялари орасидаги айирма Δ_0 билан белгиланади.

T_{2g}-орбиталнинг энергияси бошланғич *d*-орбиталлар энергиясидан 0,4Δ қадар кам; e_g- орбиталнинг энергияси эса бошланғич *d*- орбиталлар энергиясига қараганда 0,6Δ қадар кўпдир.

Масалан, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ таркибли октаэдрик ионда бўлган биргина *d*-электрон t_{2g}-ҳолатда туради.

Оддий электростатик назарияга мувофиқ унинг энергияси қўзғалган ҳолат энергиясига тенг бўлиши керак эди, кристалл майдон назариясига мувофиқ эса бу электроннинг энергияси қўзғалган *d*-электрон энергиясидан 0,4Δ қадар камдир; бинобарин, бу назарияга мувофиқ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ таркибли координацион бирикма электростатик назария бўйича топилган барқарорликдан 0,4Δ қадар барқарорроқ бўлиши керак, 0,4Δ ни **биттагина *d*-электронли комплекснинг кристалл майдон таъсирида барқарорланиш энергияси деб юритилади.**

Марказий ионнинг *d*-электронлари сони ортганда координацион бирикманинг барқарорланиш энергияси ўзгаради.

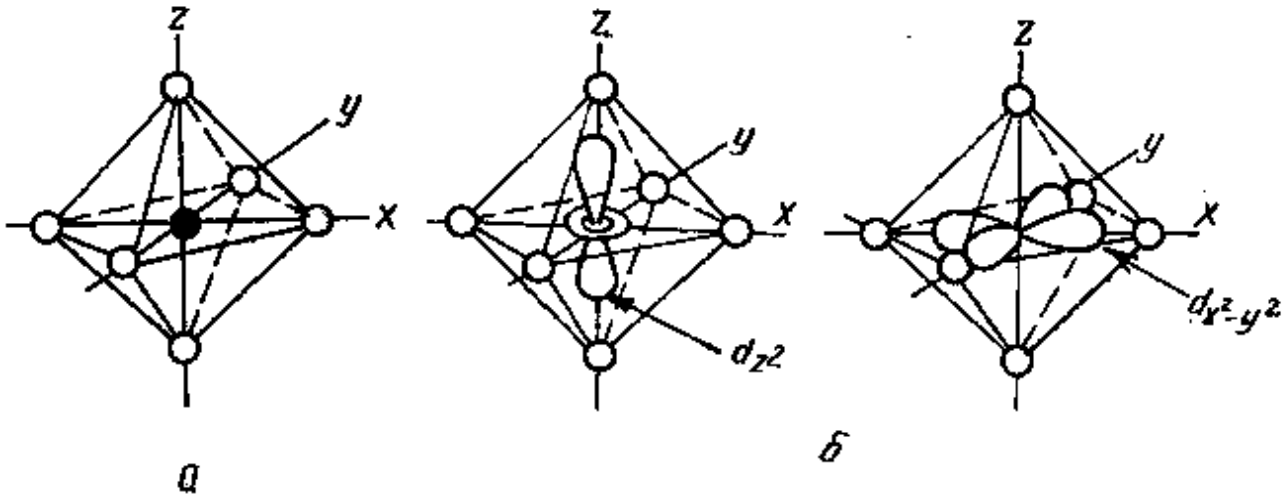
Масалан, агар металл ионида иккита *d*-электрон t_{2g}-ҳолатда бўлса, октаэдрик комплекснинг барқарорланиш энергияси 0,8Δ га ортади. e_g-ҳолатда турган ҳар бир *d*-электронли координацион бирикманинг барқарорлиги 0,6Δ қадар камаяди. Умуман t_{2g}— ва e_g-ҳолатдаги электронларнинг сони маълум бўлса, октаэдрик координацион бирикмада барқарорликнинг ўзгаришини ҳисоблаб чиқариш осон. Масалан, t_{2g}-ҳолатда учта *d*-электрон ва e_g-ҳолатда икки *d*-электрон бўлган октаэдрик координацион бирикма барқарорлигининг ўзгариши қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$3\cdot(0{,}4\Delta)-2\cdot(0{,}6\Delta)=0$$

Агар 5 та d-электрон $t_{2д}$-да ва 2 та d- электрон $e_д$-да бўлса, у ҳолда барқарорликнинг ўзгариши:

$$5\cdot0{,}4\Delta-2\cdot0{,}6\Delta=0{,}8\Delta \text{ га тенг бўлади.}$$

Баъзи мисолларни қараб чиқайлик. Лигандлар октаэдр чўққиларга жойланган бўлсин (XI.7-расм). Расмдан кўринишича лигандлар билан $d_{x^2-y^2}$ ва d_{z^2}-орбиталлар орасида энг кўп электростатик итаришиш кучи юзага чиқади; d_{xy}-орбиталга эса лигандлар камроқ таъсир кўрсатади. Бошқа d-орбиталлар пастки энергетик вазиятни эгаллайди.



XI.7-расм. Октаэдр майдонида координацион бирикманинг фазовий ҳолати ва координат ўқларининг жойлашиши (*а*), марказий атомнинг d_{z^2}- ва $d_{x^2-y^2}$- орбиталларининг лигандларига нисбатан жойлашиши (*б*).

Тетраэдр шаклли координацион бирикмаларда лигандлар d_{xy}, d_{yz} ва d_{xz}-орбиталларга энг кўп электростатик қаршилик кўрсатади, лекин $d_{x^2-y^2}$- ва d_{z^2}-орбиталлар пастки энергетик вазиятни эгаллайди.

XI.6-расмда марказий атомни ўраб турган лигандлар ҳосил қилган майдон симметриясига қараб d-орбиталларнинг энергетик жойлашиши турлича бўлиши акс эттирилган.

Кристалл майдон назарияси координацион бирикмаларда лигандлар билан марказий ион орасида фақат электростатик (ион) боғланиш борлигини назарда тутади. Бу назария лигандларнинг электрон булутларини марказий ионнинг электрон булутлари маълум даражада қоплаши-

ни (яъни ковалент боғланиш ҳам борлигини) ҳисобга олмайди, ваҳоланки, координацион бирикмаларни электрон парамагнит резонанс усули (ЭПР) билан текширишлар уларда ковалент боғланиш борлигини кўрсатди.

Металл ион ва лигандлардан координацион заррача ҳосил бўлишида марказий ионнинг *d*-орбиталларигина эмас, балки марказий ион ва лигандларнинг *s*- ва *p*-орбиталлари ҳам иштирок этади. Шу сабабли, кейинчалик, кристалл майдон назарияси электрон булутлар бир-бирини қоплашини ҳам назарга оладиган бўлди. Лигандлар майдони назарияси вужудга келди, кейинчалик у молекуляр орбиталлар назарияси билан бойитилди.

Кристалл майдон назариясининг энг катта муваффақиятларидан бири координацион бирикмаларга хос бўлган рангли бўлишини изоҳлашдан иборат бўлди. e_g- ва t_{2g}-ҳолатлар энергияси орасидаги айирма Δни ҳисоблаш учун спектроскопик маълумотлардан фойдаланиш мумкин. Бунинг учун $\varepsilon=h\nu$ тенгламага асосланиб қуйидаги формулани ёзиш мумкин:

$$\Delta = \frac{h \cdot C \cdot N_A}{\lambda} \qquad \text{(XI.3)}$$

бу ерда; Δ—d_γ ва d_ε-орбиталлар энергиялари орасидаги айирма, у кристалл майдонда комплекснинг барқарорланиш энергияси деб аталади; C — ёруғлик тезлиги, N_A — Авогадро сони, λ — координацион бирикма ютган нурнинг тўлқин узунлиги, *h* — Планк доимийлиги.

Мисол. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ таркибли координацион ион учун кўзга кўринадиган соҳада максимал ютилган нурнинг тўлқин узунлиги λ=304 нм; лекин $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ион учун λ=365 нм. Координацион бирикманинг ички сферасидаги NH_3 лар ўрнини H_2O лар билан алмаштирилганида кристалл майдон энергияси Δ қандай ўзгаради?

Ечиш. (XI.3) формула асосида $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ва $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ионлар учун Δларни ҳисоблаб чиқарамиз:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ учун: $\Delta = \frac{h \cdot C \cdot N_A}{\lambda} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{304 \cdot 10^{-9}} =$

$=3{,}49 \cdot 10^5$ Жоуль·моль=349 кЖ·моль. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ учун:

$\Delta = \frac{h \cdot C \cdot N_A}{\lambda} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{365 \cdot 10^{-9}} = 326$ кЖ·моль.

Хулоса. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ дан $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ га ўтганда Δ камаяди; демак, координацион бирикма аммиакатдан гидратга ўтганда мустаҳкамлиги ҳам камаяди.

XI.11.5. Молекуляр орбиталлар назарияси [молекуляр орбиталлар усули — (МОУ)]

Молекуляр орбиталлар усули металл иони билан лигандлар орасида ковалент, ионли ва бошқа тур боғланишлар ҳосил бўлишини мантиқий равишда кўрсатиб беради. Бинобарин, молекуляр орбиталлар назариясида ҳар қандай заррача тўлиқ квант-механик система деб қаралади.

Молекуляр орбиталлар назариясининг бир неча вариантлари мавжуд. Булар ичида АОЧК (атом орбиталларнинг чизиқли комбинацияси) номли варианти кўп тарқалган ҳисобланади. Бу вариантга мувофиқ ҳосил бўлаётган бирикманинг молекуляр орбиталлари дастлабки моддалардаги атом орбиталларнинг бир-бири билан маълум тартибда ўзаро қўшилиш ва айирилиш натижасида ҳосил бўлади. Молекуляр орбиталлар усули бирор модданинг молекуляр тузилиши схемасини яратишдан аввал унинг кристалл тузилишини рентген нурлар ёрдамида аниқлаб олиш зарурлигини тақозо қилади ва назария яратишда бу маълумотлардан фойдаланишни кўзда тутади.

Агар системада боғловчи молекуляр орбиталлар (БМО) ҳосил бўлса, дастлабки моддаларнинг электрон булути бир-бирини максимал (мусбат) қоплайди ва маълум миқдорда энергия ажралиб чиқади. Бўшаштирувчи молекуляр орбиталлар (БЎМО) ҳосил бўлганда дастлабки моддаларнинг электрон булутлари бир-бирини нафақат қопламайди, аксинча, бир-биридан итарилади ва бундай орбиталлар энергияси қисман ортиб кетади. Учинчи ҳолда дастлабки атомлардаги электрон булут энергиясида ўзгариш бўлмайди, улар боғламайдиган МО ҳисобланади.

Бу ҳолатларни математика усулда қараб чиқиб координацион бирикмаларда учрайдиган БМО ва БЎМО учун қуйидаги тенгламалар олинган:

$$\Psi = \frac{\alpha\psi_к + \sqrt{1-\alpha^2}\varphi}{1+2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\ s} \quad ; \quad \Psi^* = \frac{\sqrt{1-\alpha^2}\psi_к - \alpha\varphi}{1-2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}s} \qquad \text{(XI.4)}$$

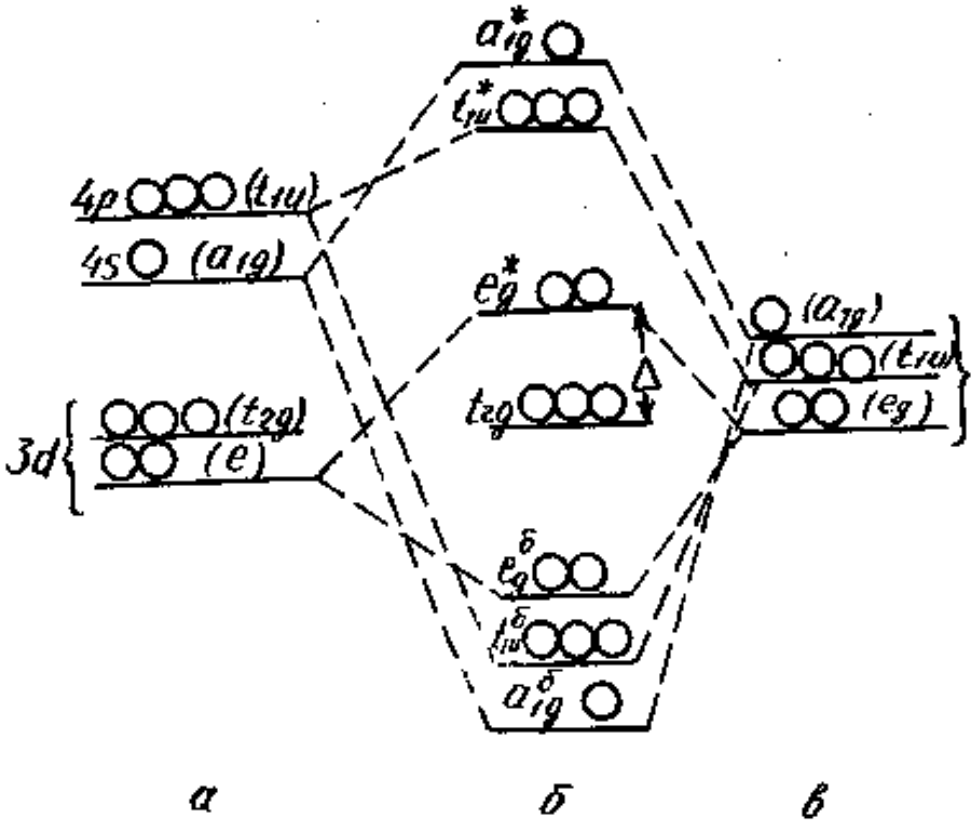
Бу ерда; $\psi_к$ — координацион бирикмалар ҳосил қилувчи (яъни марказий) ионнинг тўлқин функцияси; φ — лигандларнинг йиғинди тўлқин функцияси, s — электрон булутларнинг қоплашиш интеграли: α — қиймати 0 билан 1 чегарасида бўлган коэффициент.

Агар $\alpha=0$ бўлса, у ҳолда $\psi=\varphi$ бўлади; бинобарин, барча боғловчи электронлар лигандларда, БЎМО лар эса металл ионида жойлашади. Бундай шароитда металл иони билан лигандлар орасида тўлиқ ион боғланиш намоён бўлади; агар $\alpha^2=0,5$ бўлса, БМО нинг ярми металл ионига ва ярми лигандларда жойлашади. Натижада металл иони билан лигандлар орасида ковалент боғланиш ҳосил бўлади. Агар $\alpha=1$ бўлса, барча боғловчи электронлар металл ионига жойлашади. Бинобарин, яна ион боғланиш рўй беради.

Агар α^2 нинг қиймати 0 дан катта ва 0,5 дан кичик бўлса, металл иони билан лигандлар орасида қутбли боғланиш ҳосил бўлади.

XI.11.6. Молекуляр орбиталлар усулига асосланиб координацион бирикманинг энергетик диаграммасини тузиш

Октаэдрик турдаги координацион заррачанинг тўлиқ энергетик диаграммасининг схемаси XI.8-расмда келтирилган. Бундай диаграммалар дастлабки моддалар (металл ионида ва лиганд атом орбиталларни) ва ҳосил бўлган комплексдаги молекуляр орбиталларни сифат жиҳатдан



XI. 8-расм. Октаэдр тузилишли координацион бирикмаларда МОУ асосида атом, лиганд ва молекуляр орбиталлар схемаси; *а* — сферик симметрияли майдондаги марказий атомнинг энергетик қобиқчалари, *б*—металл ва лиганд орбиталларининг умумлашган энергетик поғоналари, *в*—лигандларнинг энергетик поғоналари.

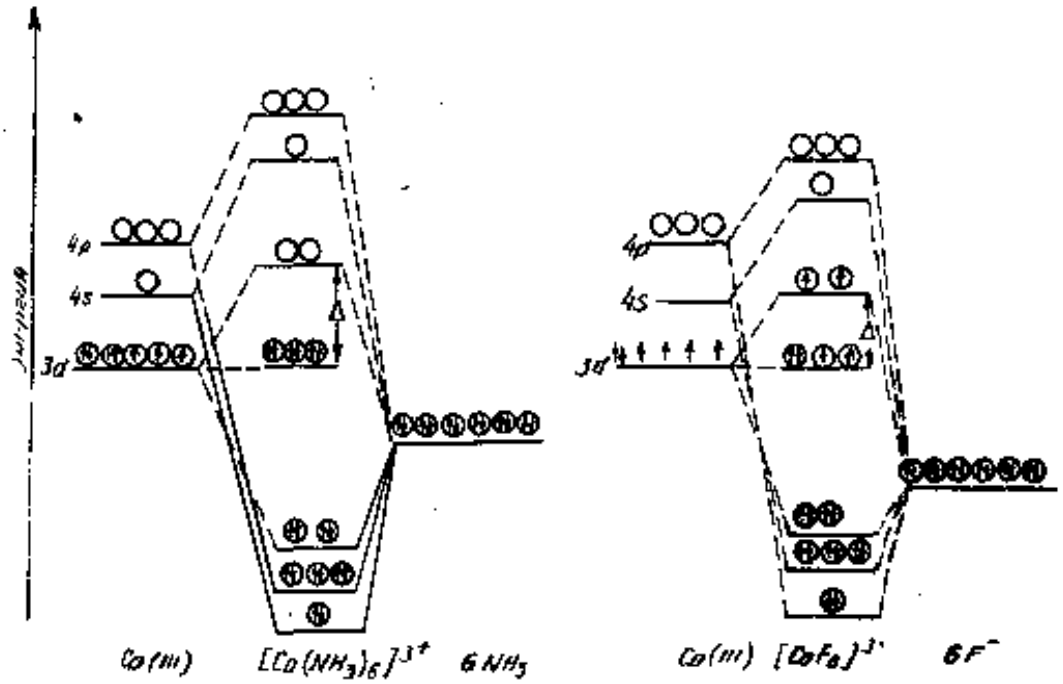
ифодалайди; улар албатта тақрибий хусусиятга эга. Бундай диаграммада еттита энергетик поғона мавжуд: булардан учтаси БМО, учтаси БЎМО бўлиб, биттаси боғламайдигандир. Энергиялари энг кичик қийматли молекуляр орбиталлар 3 та t_{1u}- ва 2 та e_g-лар боғловчи молекуляр орбиталлар бўлиб, улар энг қуйи энергетик поғонани эгаллайди. Марказий атомдаги d_{xy}, d_{xz} ва d_{yz}-атом орбиталлар t_{2g}-симметрияга эга бўлади, улар координацион бирикмаларда боғламайдиган БМО сифатида иштирок этади, чунки бу орбиталлар лигандлар оралиғи томон йўналган, кимёвий боғ энергиясига ўз ҳиссаларини қўшмайди. 2 та e_g^*, 1 та a_{1g}^* ва 3 та t_{1u}=МО лар (БЎМО лар) энг юқори энергетик поғоналарга жойлашади.

Кам спинли $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ва юқори спинли $[CoF_6]^{3-}$ координацион ионларнинг (σ-боғланишларининг) МО усули асосида тузилиши XI.9-расмда келтирилган.

Ушбу расмдан фойдаланиб $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ электрон формуласини молекуляр орбиталлар усули асосида қуйидагича ёзиш тавсия қилинади:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}\ldots a_{2g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6;\ \Delta = 274\ кЖ \cdot моль^{-1}$$

Жаъми бўлиб, МО да 18 та электрон мавжуд, булардан 12 таси лигандлардан келган бўлиб, 6 таси марказий ионга тегишлидир. Бу комплекс диамагнит комплекслар жумла-



XI.9-расм. Паст спинли (кучли майдон ҳолати) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ва юқори спинли (кучсиз майдон ҳолати) $[CoF_6]^{3-}$ координацион бирикмаларда молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммаси.

сига киради. Бинобарин, электроннинг t_{2g}-дан e_g^* -га ўтиши катта энергияни талаб қилади. $[CoF_6]^{3-}$ иони парамагнит, унинг МО усулдаги электрон конфигурацияси қуйидагича ёзилади:

$$[CoF_6]^{3-} \ldots a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4 e_g^{*2};\ \Delta = 182\ кЖ \cdot моль^{-1}$$

Металл ионнинг электронлари боғламайдиган ва бўшаштирувчи орбиталларга жойлашади; улар $t_{2g}^4 e_g^{*2}$ кўринишда ифодаланади.

Молекуляр орбиталлар усули ҳам худди кристалл майдон назарияси каби октаэдрик координацион бирикмаларнинг магнит ва спектрал хоссаларини изоҳлай олади. Агар Δ ларнинг қиймати электронларнинг жуфтлашиш энергияларидан катта бўлса, қуйи спинли координацион бирикма ва аксинча кичик бўлганда юқори спинли координацион бирикма ҳосил бўлади.

Мисол. Молекуляр орбиталлар усулига мувофиқ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ таркибли координацион ионнинг тузилиши (электрон конфигурацияси)ни чизинг.

Е ч и ш . Никель атомининг электрон конфигурациясини ёзайлик:

$$Z=28,\quad +28\ Ni\quad Is^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$$

Ni^{2+} ионининг конфигурацияси $Is^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0$

Ni^{2+} ионининг конфигурациясини $3d^8$ дан бошлаб ёзсак:

$Ni^{2+} \ldots 3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ координацион ион ҳосил бўлишида 20 та электрон (8 таси Ni^{2+} дан ва 12 таси эса 6 та NH_3 дан) иштирок этади.

Комплекс ион октаэдрик тузилишга эга. Бу координацион бирикмада 20 та электронни молекуляр орбиталларга жойлаштириш учун қабул қилайликки, марказий атом ва лигандлар фазода x, y, z ўқлари давомида XI.7а-расмда кўрсатилган тарзда жойлашсин. Молекуляр орбиталлар ҳосил бўлиши учун реакцияга киришувчи моддаларнинг атом орбиталлари энергетик жиҳатдан бир-бирига яқин бўлиши керак; уларнинг фазода жойланиши ҳам бир-бириникига мос келиши керак.

Ni^{2+} ионининг 4*s*-орбитали 6 та лигандниг ҳар бир орбитали билан қопланиши мумкин. Бунинг натижасида боғловчи ва бўшаштирувчи молекуляр орбиталлар ($\sigma^{бог}$ ва $\sigma^{бўш}$ лар) ҳосил бўлади. Ni^{2+} нинг учта, 4 *p*-орбиталларининг ҳар қайсиси лигандларнинг орбиталлари билан ҳам

қоплашиши керак, чунки лигандларнинг орбиталлари марказий атомнинг *p*-орбиталларига мувофиқ келадиган фазовий вазиятни эгаллаган. Бунинг натижасида учта боғловчи $\sigma_x^{бог}$–, $\sigma_y^{бог}$ – ва $\sigma_z^{бог}$ – орбиталлар, ҳамда учта бўшаштирувчи σ_x^*–, σ_y^* – ва σ_z^* – ҳосил бўлади.

Ni^{2+} ионининг d_{z^2} – ва $d_{x^2-y^2}$ – орбиталлари лигандларнинг фазода тегишлича жойлашган орбиталлари билан қопланади. Натижада боғловчи $\sigma_{x^2-y^2}^{бог}$ ва $\sigma_{z^2}^{бог}$ – ҳамда бўшаштирувчи $\sigma_{x^2-y^2}^*$ ва $\sigma_{z^2}^*$ – орбиталлар ҳосил бўлади.

Марказий атомнинг d_{xy}–, d_{xz}– ва d_{yz}–орбиталлари лигандларнинг орбиталлари билан бир-бирига мос йўналишда бўлмагани учун, улар кимёвий боғланишда иштирок этмайди. Улар боғламайдиган МО ларни ташкил қилади; улар схемада π_{xy}, π_{xz} ва π_{yz}-лар билан ишораланган.

Шундай қилиб, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ таркибли координацион ионнинг молекуляр орбиталида 6 та боғловчи, 3 та боғ ҳосил қилишда қатнашмайдиган ва 6 та бўшаштирувчи, жаъми 20 та валент электрон иштирок этади. Уларнинг молекуляр орбиталларига жойланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$\left(a_{1g}^{БМО}\right)^2\left(t_{1u}^{БМО}\right)^6\left(e_g^{БМО}\right)^4\left(t_{2g}\right)^6\left(e_g^{БЎМО}\right)^2.$$

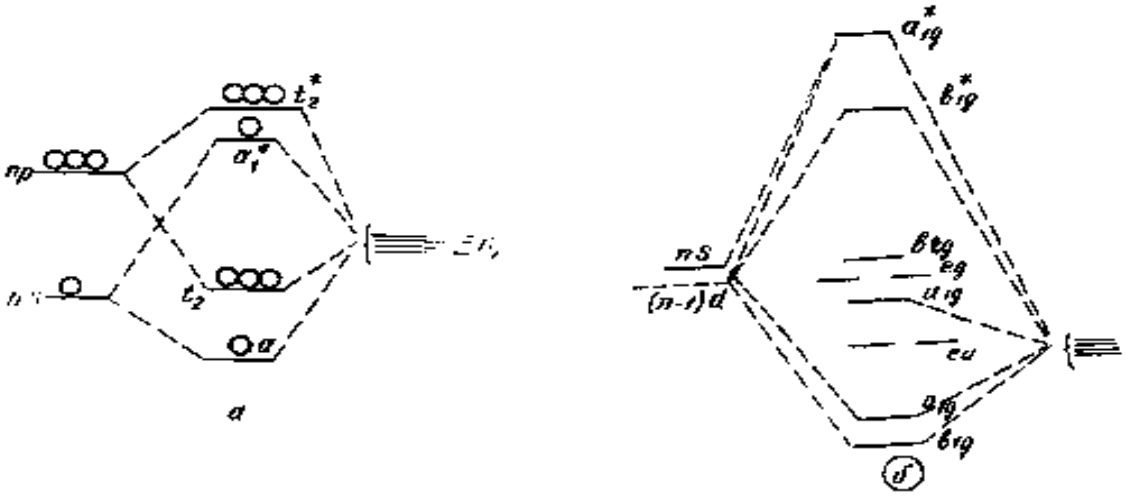
Энг юқори энергияли e_g-бўшаштирувчи молекуляр орбиталда иккита электрон тоқ ҳолда жойлашади. Координацион бирикмани валент боғланиш назарияси асосида юқори спинли ва ташқи орбиталли бирикмалар синфига киритиш мумкин.

XI.10,а-расмда ML_4 таркибли тетраэдр ва текис квадрат тузилишли координацион бирикмаларнинг энергетик диаграммаси келтирилган.

XI.11.7. Координацион бирикмаларда датив боғланиш

Юқорида келтирилган мисоллар марказий атом лигандлар билан фақат σ-боғлар ҳосил қилишда қатнашадиган ҳолларни акс эттиради.

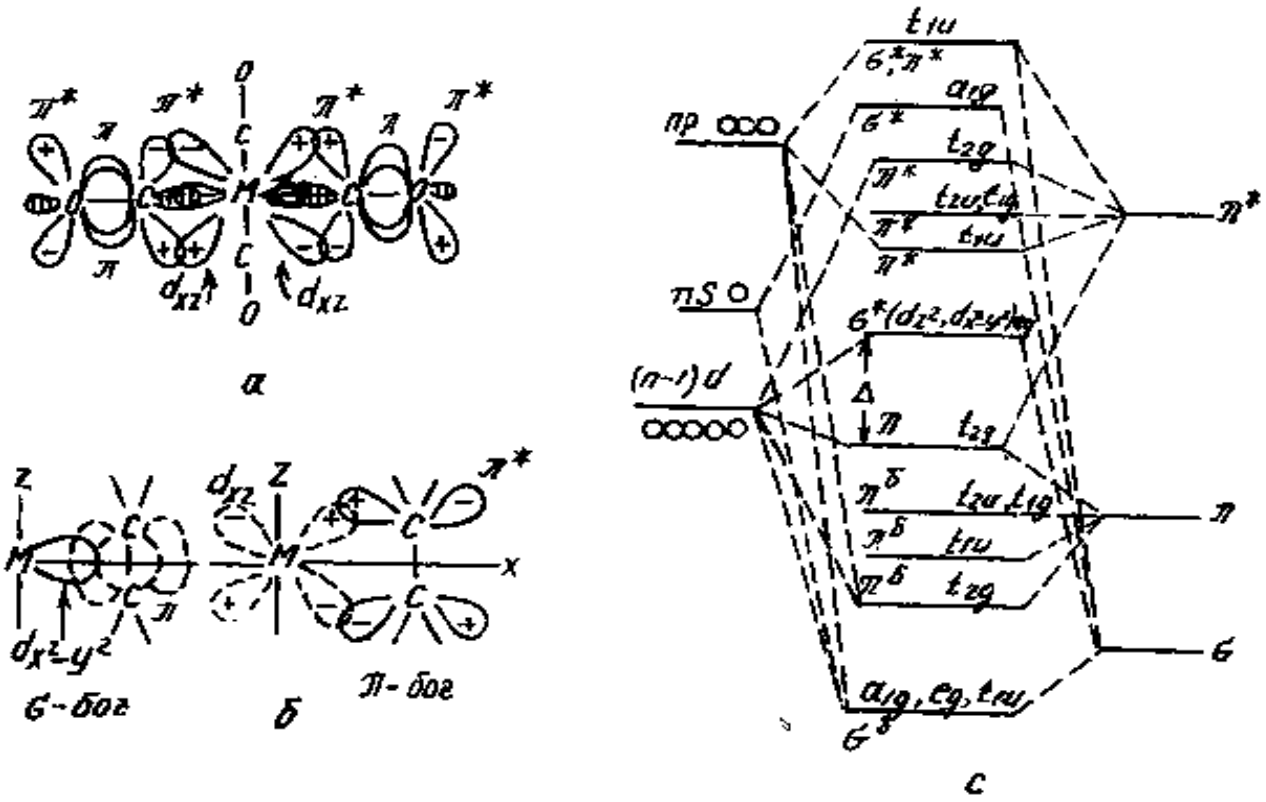
Агар лиганд π-боғ ҳосил қилиши мумкин бўлса, унда бир оз мураккаб вазият юз беради. Мисол тариқасида гексакарбонилхром (0) — $[Cr(CO)_6]$ ни олсак, марказий атом



XI.10-расм. Тетраэдр (*а*) ва текис квадрат (*б*) майдонида марказий ион ва лигандлар орбиталларидан ML_4 орбиталлари ҳосил бўлиш диаграммаси.

билан карбонил группалар зарядга эга эмас, лекин Cr—CO боғининг энергияси анча катта (127 кЖ·моль)$^{-1}$. Бу молекулада хромнинг боғламайдиган орбиталлари билан *sp*-гибридланишни амалга оширадиган, углерод атом орбиталлари ҳисобига боғланиш энергияси бундай мустаҳкамликни тушунтира олмайди. Хром (0) атомининг 6 та лиганднинг октаэдр майдони қуршовида бўлган тузилиши учун энергетик жиҳатдан қулай d_{xy}-, d_{xz}- ва d_{yz}-орбиталларида олтита валент электронлари жуфтлашган ҳолда жойлашади ва натижада диамагнит заррача ҳосил бўлади. Юқорида кўрсатилган орбиталлар ўзининг симметрия хоссаси жиҳатидан CO молекуласининг бўшаштирувчи π^* (электронлари бўлмаган) орбиталига мос, шу сабабли улар орасида боғланиш имконияти бор (XI.11-расмнинг *а*-шакли). d_{xz}-орбиталидаги иккита электрон CO молекуласининг бўшаштирувчи π^*-орбиталига ўтади, бунда марказий атом донорлик вазифасини бажаради, лиганд эса акцептор бўлади. Бу ҳолат оддий σ-орбиталга эга бўлган лигандлардагига нисбатан тескари ва бу ҳолат *датив боғ* деб номланади.

Оддий ҳолда лигандларнинг σ-молекуляр орбиталларидаги электронлар марказий атомнинг орбиталлари билан σ-боғ ҳосил қилишда қатнашган бўлса, датив боғланишда эса, марказий атомнинг *d*-электронлари лигандларнинг вакант π-орбиталлари билан датив боғ ҳосил қилиши системанинг энергиясини камайтиради, чунки акцепторлик вазифасини бажарган марказий атомдаги электрон булутнинг зичлиги датив боғ ҳисобига сийраклашади, бир вақтнинг ўзида ҳам σ-, ҳам π-боғ ҳосил бўлади.



XI.11-расм. π-боғли лигандлар билан оксидланиш даражаси кичик бўлган металлар орасида датив боғланишнинг ҳосил бўлиши: *а*—CO нинг Cr(0) билан σ- ва π-боғ ҳосил қилиши (штрихланган орбиталлар CO нинг боғламайдиган орбиталлари); *б*—этилен билан металл орасида σ- ва π-боғнинг ҳосил бўлиши; *с*—*d*-металларнинг σ- ва π-орбитали лигандлар орасида ҳосил бўладиган молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммаси.

XI. 11 бўлимда $K[PtC_2H_4Cl_3]$ ва $[Pt_2(C_2H_4)_2Cl_4]$ комплекс бирикмалар ҳақида сўз борган эди. Олефинларда C=C нинг π-электронлари донор бўлиб, бўшаштирувчи π*-орбиталлар эса акцепторлик вазифасини бажаради. Фосфор, олтингугурт, мишьяк ва селенли лигандларда гибридланган боғламайдиган 3*s*3*p*- ва 4*s*4*p*-орбиталлар донор бўлиб, электронга эга бўлмаган 3d- ва 4d-орбиталлар акцепторлик вазифасини бажаради. Иккинчи давр элементлари N ва O да акцепторлик вазифасини бажарадиган орбиталлар йўқ, шу сабабли, улар қуйи оксидланиш даражасига эга бўлган ионлар ёки атомлар билан барқарор бирикмалар ҳосил қилмайди, лекин N_2 ва O_2 молекулалари боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталлари ҳисобига координацион бирикмалар ҳосил қилиш имкониятига эга.

Шу қисмда кўриб ўтилган бирикмаларнинг турғун бўлиши учун иккита шарт бажарилиши лозим:

1) лигандларнинг электронли орбиталларининг симметрияси марказий атомнинг акцептор бўла оладиган орбиталлари билан мос симметрияга эга бўлиши ва марказий

атомнинг электрон билан тўлган *d*-орбиталлари лигандларнинг бўшаштирувчи орбиталларига ўтиб (симметриялари бир-бирига мос бўлган ҳолда) датив боғ ҳосил қилишда қатнашиш имкониятига эга бўлиши зарур ва 2) марказий атом заряди бундай ҳолларда мумкин қадар кичик бўлиши лозим, чунки юқори зарядли марказий атом лигандга электрон бериши қийинлашади. *d*-электронлари кўп бўлган марказий атомлар бу жиҳатдан қулайроқ бўлади.

XI.11-расмнинг б-шаклида этиленнинг боғловчи π^6-орбитали билан марказий атомнинг $d_{x^2-y^2}$-орбитали орасида σ-боғ, бўшаштирувчи π*-орбитали билан d_{xz}-орбитали орасида датив боғ ҳосил қилишда орбиталларнинг симметриялари ўзаро мос келиши кераклиги акс эттирилган. Шу расмнинг *с*-шаклида *d*-элементлар ва π-орбиталга эга бўлган лигандлар орасида ҳосил бўладиган молекуляр орбиталлар диаграммаси келтирилган.

XI.6-жадвал

Координацион ионнинг геометрияси ва гибрид орбиталлар орасидаги муносабат

Координацион ион	Марказий ионнинг координацион сони	Гибрид орбиталлари	Ионнинг геометрияси
$[Ag(CN)_2]^-$	2	sp	чизиқли
$[HgI_3]^-$	3	sp^2	учбурчак
$[NH_4]^+$, $[CrO_4]^{2-}$	4	sp^3	тетраэдр
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	4	dsp^2	текис квадрат
$[MoCl_5]$	5	dsp^3	учбурчакли бипирамида
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoF_6]^{3-}$	6	d^2sp^3, sp^3d^2	октаэдр
$[IF_7]$, $[UO_2F_5]^{3-}$	7	sp^3d^3, d^4sp^2	бешбурчакли бипирамида
$[TaF_8]^{3-}$	8	d^4sp^3	квадрат призма (ёки антипризма)
$[Mo(CN)_8]^{4-}$	8	d^6p^3	квадрат додекаэдр
$[Sm(H_2O)_9]^{3+}$	9	d^5sp^3	қўшимча уч боғли учбурчакли призма
$Yb(NO_3)_3(dmso)^*_3$	9		
$La(NO_3)_3(dmso)^*_4$	10		қўшимча 2 боғли квадрат антипризма
$[Ce(NO_3)^*_6]^{3-}$	11 12		икосаэдр

* — бу бирикмаларда NO_3^- иони бидентат лиганд сифатида иштирок этади.

XI.12. Координацион бирикмалар геометрияси

Квант механик ҳисоблашлар кўрсатишича, марказий атомнинг координацион сони билан боғланишни амалга оширувчи орбиталларнинг гибридланиш хиллари ва молекуланинг геометрик шакли орасида маълум муносабатлар мавжуд. Буни қуйидагича жадвал шаклида ифодалаш мумкин. (XI.6-жадвал).

XI.13. Координацион бирикмаларнинг барқарорлиги

Бирор координацион бирикма, масалан, $K_4[Fe(CN)_6]$, сувда эритилганда биринчи навбатда ўзининг ташқи сферасидаги ионларга ва мураккаб ионга ажралади:

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Бу жараён худди кучли электролитнинг диссоциланиши каби содир бўлади. Иккинчи навбатда координацион ионнинг ўзи кетма-кет диссоциланди:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O = [Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-} + CN^-$$
$$[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-} + H_2O = [Fe(CN)_4(H_2O)_2]^{2-} + CN^-$$

ва ҳоказо.

Умумий диссоциланиш

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 6CN^-$$

мувозанат ҳолатга келганда унинг мувозанат константаси — комплекс ионнинг беқарорлик константаси деб юритилади (соддалаштириш мақсадида ички сферада координацияланган сув молекулаларини ёзмай ифодалаймиз):

$$K_{беқ} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{\{[Fe(CN)_6]^{4-}\}}$$

$K_{беқ}$ га тескари қиймат — координацион ионнинг мустаҳкамлигини кўрсатади: $\frac{1}{K_{беқ}} = \beta$ — координацион ионнинг мустаҳкамлик константаси.

$K_{беқ}$ қанча катта бўлса, координацион бирикма шунча беқарор бўлади ва аксинча қанчалик кичик бўлса, координацион бирикма шунчалик мустаҳкам бўлади. Масалан, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ координацион ион учун $K_{беқ} = 10^{-37}$ моль^6·л$^{-6}$, бу жуда мустаҳкам координацион бирикмадир.

Лекин $[Ag(NH_3)_2^-]^+$ ион гексацианотемир (II)га қараганда анча беқарор:

$$[Ag(NH_3)_2^-]+ = Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_{бек} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = 6{,}8 \cdot 10^{-8} моль^2 \cdot л^{-2}$$

$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ комплекснинг $K_{бек}$ ифодаси қуйидагича:

$$K_{бек} = \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{\{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\}} = 1 \cdot 10^{-13} моль^2 \cdot л^{-2}$$

$[Ag(CN)_2]^-$ таркибли заррача иккала комплексга қараганда анча мустаҳкам:

$$K_{бек} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{\{[Ag(CN^-)_2]^-\}} = 8 \cdot 10^{-23} моль^2 \cdot л^{-2}$$

Комплекснинг барқарорлиги марказий ион билан лигандлар орасидаги кимёвий боғланиш табиатига, зарядига, радиусларига, айниқса, марказий ион заряди билан радиуси орасидаги нисбат (z/π) га, эритувчи табиати, температура, айни элементнинг Д. И. Менделеев системасидаги ўрнига ва бошқа омилларга боғлиқ. Бош гуруҳча элементларига нисбатан қўшимча гуруҳча элементлари барқарор бирикмалар ҳосил қилади. Бунинг сабаби ионлар радиуслари яқин бўлган ҳолда ҳам, қўшимча гуруҳча элементларининг ташқи валент қобиғидаги электронлари ядро зарядининг таъсиридан заиф ниқобланганлигидир.

Масалан, Na^+ ва Cu^+ ион радиуслари бир-бирига яқин (V_{Na^+} =0,095 ва V_{Cu^+} =0,093 нм) бўлса, уларнинг ионланиш потенциаллари Na^+ учун 495,8 кЖ·моль$^{-1}$ ва Cu^+ учун 744,8 кЖ·моль$^{-1}$ бўлиши, Cu^+ ионининг электронга мойиллиги анча юқори эканлигини кўрсатади. Шу сабабли Cu^+ лиганд электрон булутларини Na^+ га нисбатан кучлироқ тортади ва боғ мустаҳкамлиги ортади.

Ионланиш потенциалининг радиусга нисбатини ионнинг *заряд зичлиги* деб аталади ва бу қиймат электростатик тортишиш энергиясига деярлик тўғри пропорционал бўлади. Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ва Zn^{2+} ионларнинг бир хил лиганд билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг мустаҳкамлиги қуйидагича ўзгаради:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

Координацион бирикмаларнинг беқарорлик ва барқарорлик константалари тажрибада турли усуллар билан аниқланади.

Оралиқ металл ионларининг азотли ва кислородли лигандлар билан ҳосил қиладиган комплекслари устида ТошДУ ходимлари (Ўзбекистон ФА аъзоси проф. Парпиев Н. А., проф. Раҳимов Х. Р., доцент Муфтахов А. Г., доцент Нигай К. Г., доцент Асамов К. А., Турсунов А. А. ва бошқалар) томонидан олиб борилган тадқиқотлар координацион бирикмаларнинг сувда ва органик эритувчиларда барқарорлиги, уларнинг ички тузилиши тўғрисида янги маълумотлар олишга ва уларни тайёрлашнинг янги усулларини яратишга имкон берди.

Бир неча хил комплексларни кўриб чиқамиз

1. Таркибида лиганд сифатида галогенид анион бўлган комплекслардан энг муҳимлари фторид ҳамда хлорид анионли комплекслардир. Улар металл ёки металл-мас галогенидларнинг галоген ионлар билан (кўпинча эритмада) реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади, масалан:

$$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow [AlCl_4]^-$$
$$BF_3 + F^- \rightarrow [BF_4]^-$$
$$PF_5 + F^- \rightarrow [PF_6]^-$$

Бу реакциялардаги $AlCl_3$, BF_3, PF_5 ларни Л ь ю и с к и с л о т а л а р и, галоген ионларни эса а с о с л а р деб қараш мумкин. Комплекс ионларнинг эритмаларда мавжуд бўлишини қуйидаги икки шарт ҳал қилади: 1) комплекснинг эритмада барқарорлиги фақат М—Х боғланишнинг мустаҳкамлигига боғлиқ бўлмасдан, ион билан эритувчи орасидаги боғланиш мустаҳкамлигига ҳам боғлиқ; биринчи боғланиш (М—Х), иккинчи (ион-эритувчи) боғланишдан устун туриши керак, 2) умуман олганда, эритмада қуйидаги ионлар қатори бўлиши мумкин; М (гидратланган)$^{(n-1)+}$, МХ (гидратланган)$^{(n-1)+}$; МХ (гидратланган)$^{(n-2)+}$ ... МХ (гидратланган)$^{(n-m)+}$.

Галогенид анионли комплекслар кимёда катта аҳамиятга эга. Мисол тариқасида Co^{2+} ионини Ni^{2+} ионидан ажратиш усулларидан бирини кўриб ўтамиз. Агар анион алмаштирувчи колонка орқали Co^{2+} ва Ni^{2+} ионлар бўлган

эритмага концентрланган HCl қўшиб ўтказилса, биринчи навбатда $CoCl_3^-$ ва $CoCl_4^{2-}$ ионлар ҳосил бўлади: Ni^{2+} бундай комплекс ҳосил қилмайди, Ni^{2+} эритмада қолаверади. Co^{2+} эса ион алмаштирувчи моддага ўтади.

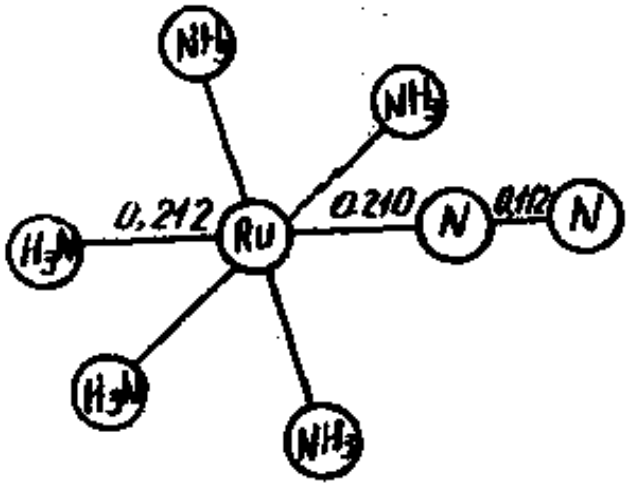
2. Изонитрил комплекслар. R—N≡C, яъни изонитриллар, худди CO каби металлар билан жуда кўп координацион бирикмалар ҳосил қилади. Масалан: $[Cr(C_6H_5—CN)_6]+$ (қизил рангли координацион бирикма), $[Mn(CH_3—CN)_6]$, (рангсиз модда), $[Co(CO)(NO)(CH_3—C_6H_4—CN)_2]$ (қовоқ рангли модда). Бу моддалар бензолда яхши эрийди. Изонитриллар CO га қараганда анча кучли σ-донорлардир. Уларнинг координацион бирикмаларидан $[Ag(CNR)_4]^+$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$ ва $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ ларни кўрсатиб ўтамиз.

3. Молекуляр азот тутган комплекслар CO ва N_2 молекулалари ўзаро изоэлектрон моддалар бўлганлиги сабабли, узоқ вақт худди M—C≡O га ўхшаш N≡N—M боғланишлар мавжуд бўлиши мумкин деган фараз ҳукм суриб келди. Фақат 1965 йилга келиб таркибида битта эркин азот молекуласи N_2 бўлган комплекс $[Ru(NH_3)_5 \cdot N_2]Cl_2$ ҳосил қилинди. Кейинги тадқиқотлар натижасида $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ ни бир неча усул билан ҳосил қилиш мумкинлиги маълум бўлди. Масалан: $RuCl_3$ нинг сувдаги эритмасига N_2H_4 таъсир этдиришдир, NaN_3 ни $[Ru(NH_3)_4H_2O]^{3+}$ билан реакцияси, N_2 ни $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ билан реакцияси гидратланган $RuCl_3$ ни суюқ аммиак муҳитида рух билан қайтариш реакцияси буларга мисол бўла олади.

Молекуляр азот комплексларининг умумий формуласини $[M^{2+}(N_2)\cdot(NH_3)_5]Cl_2$ (бу ерда M=Ru, Os) кўринишида ёзиш мумкин. Рутенийнинг молекуляр азотли комплекси $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ нинг тузилиши XI. 12-расмда кўрсатилган.

Молекуляр азотли комплексининг ИҚ-спектрида интенсив ютилиш соҳалари 1930—2230 $см^{-1}$ га мувофиқ келади (молекуляр азотники 2331 $см^{-1}$). Молекуляр азот комплексининг ҳосил қилиниши табиий шароитда атмосфера азотининг боғланиш жараёнини изоҳлашга имкон беради. Табиатда оддий босим ва оддий температурада азот бошқа элементлар билан бирикмалар ҳосил қилади. Бунда металл-ферментлар муҳим роль ўйнайди.

4. Олефин (алкен)ларнинг координацион бирикмалари. 1827 йилда Даниялик доришунос Цейзе $K[PtCl_3C_2H_4]$ ва



XI.12-расм. $[Ru(NH_3)_4N_2]^{2+}$ ионининг структураси. NH_3—Ru, Ru—N ва N—N оралиқ масофалар нанометр (1 нм=10^{-9} м) ҳисобида берилган.

$[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$ таркибли иккита комплекс туз синтез қилиб, уларнинг хоссаларини тавсифлаб берди. Лекин бу бирикмаларнинг тузилиши фақат 1953 йилда аниқланди. Бу икки бирикма π-комплекс жумласига киради (бу моддаларнинг тузилиши XI. 3-расмда келтирилган).

5. Металларнинг циклопентадиенли ҳосилалари. Циклопентадиен C_5H_6 ниҳоятда кучсиз кислота (pK=20). Агар унга кучли асос таъсир эттирилса, циклопентадиенил- ион $C_5H_5^-$ ҳосил бўлади.

Металларнинг циклопентадиенил комплексларини синтез қилишда ишлатиладиган умумий усул қуйидаги реакцияларга асосланган:

$$C_5H_6 + Na \xrightarrow{\text{тетрагидрофуран(ТГФ)}} C_5H_5^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

$$2C_5H_5^- + NiCl_2 \xrightarrow{\text{тетрагидрофуран}} (C_5H_5)_2Ni + 2Cl^-$$

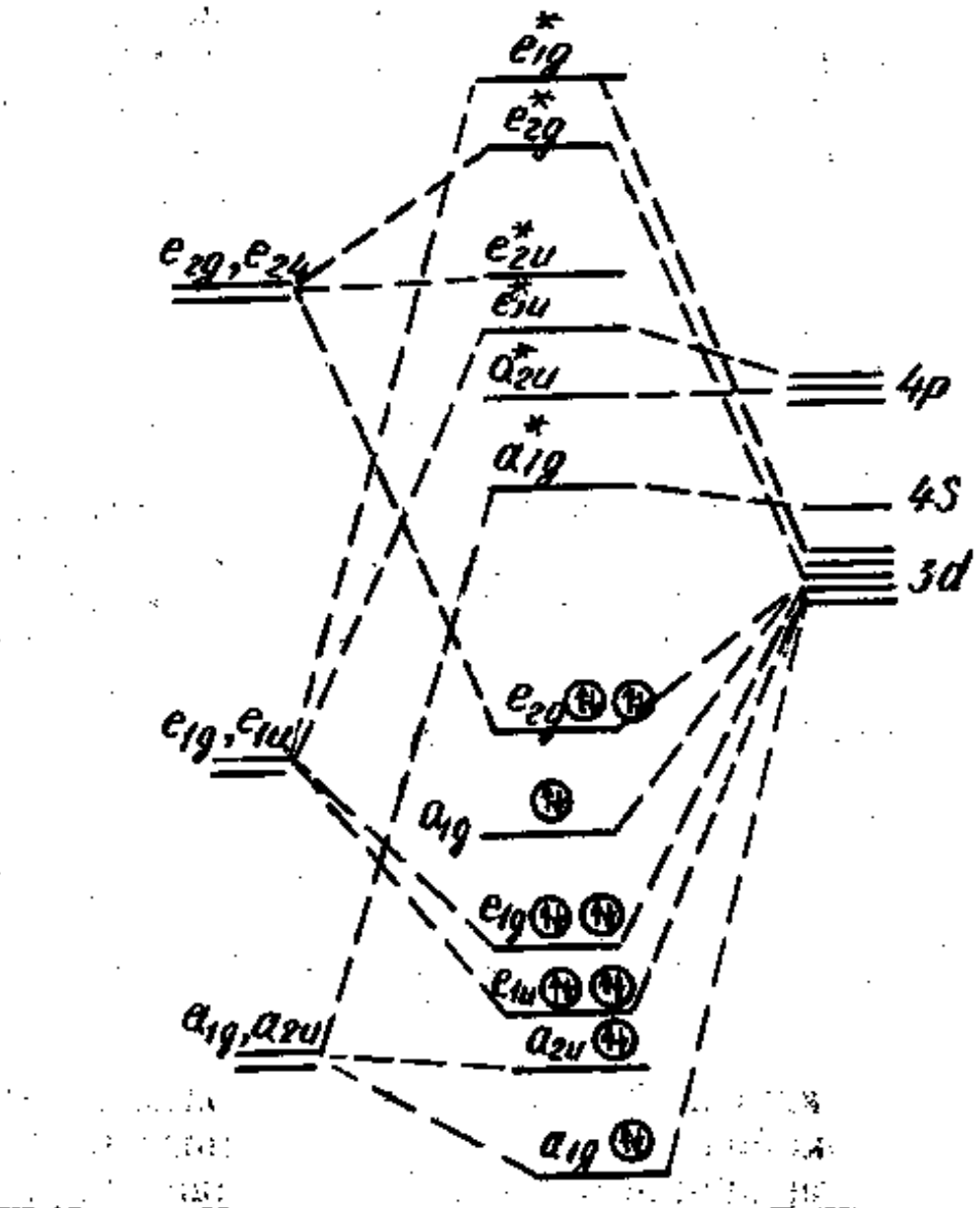
Бундан ташқари яна иккита усул маълум. Биринчиси — сувда эримайдиган таллий циклопентадиенил ҳосил қилиниб, унга металл хлорид таъсир эттирилади. Реакция тенгламалари:

$$C_5H_6 + TeOH \xrightarrow{H_2O} C_5H_5Tl\downarrow + H_2O$$

$$C_5H_5Te + FeCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2TeCl + (C_5H_5)_2Fe$$

$(C_5H_5)_2Fe$ таркибли модда ферроцен деб юритилади. (Бу реакция ҳам ТГФ муҳитида олиб борилади).

Иккинчи усул — протонлар акцептори сифатида кучли органик асос қўллашга асосланган:



XI.13-расм. Иккита циклопентан ионлари ва Fe(II) иони орасида ҳосил бўлган $Fe(C_5H_5)_2$ нинг молекуляр орбиталлар диаграммаси.

$$2C_5H_6 + CoCl_2 + 2Et_2NH \xrightarrow[\text{мул}]{Et_2NH} (C_5H_5)_2Co + 2Et_2NH_2Cl$$

$C_5H_5^-$ ионида фақат биргина манфий заряд бор. Шунга кўра, дициклопентадиенил бирикмалар $(C_5H_5)_2MX_{(n-2)}$ турдаги металлорганик бирикмалар жумласига киради (бу формулада n — металлнинг оксидланиш даражаси, X — бир зарядли манфий ион). Агар n=2 бўлса, нейтрал молекула ҳосил бўлади [масалан: Fe(II) учун $Fe(C_5H_5)_2$]. Агар n=3 бўлса, у ҳолда бир мусбат зарядли ион бирикмасига эга бўламиз. Масалан, Co(III) учун $[(C_5H_5)_2Co]^+$ мувофиқ келади. Агар n=4 бўлса, масалан, $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ҳосил бўлади.

Бундай моддаларнинг тузилиши XII. 4-расмда келтирилган. Ферроценнинг молекуляр орбиталларида циклопентадиен ҳалқаларининг фақат π-орбиталлари қатнашади деб қабул қилиш табиий бўлса ҳам, умумий энергияда σ-орбиталларнинг ҳиссаси кам, π-орбиталларнинг энергияси етарли даражада юқори, шу сабабли темирнинг *d*-орбиталлари билан кучли қоплашиш амалга ошади. Ферроцен молекуласида ҳам, олефинлар комплексларидагидек, σ-боғланишдан ташқари датив π-боғ ҳам ҳосил бўлади. Боғ ҳосил қилишда фақат боғловчи МО эгалланиши бу модданинг турғун бўлишини тушунтиради. XI. 13-расмдан кўринишича ферроцен диамагнит хоссага эга бўлади, Fe^{3+} ва Co^{2+} учун эса бундай бирикмалар парамагнит хоссага эга бўлади, уларнинг бирикмалари Fe^{+2} никига қараганда нотурғун бўлиши энергетик диаграммадан кўриниб турибди (Fe^{3+} бирикмасида битта боғловчи электрон камаяди, Co^{2+} да эса битта бўшаштирувчи электрон пайдо бўлади).

Ферроценнинг ҳалқадаги ҳамма боғларининг узунлиги бир хил — 0,140±0,02 нм га (рентгеноструктур маълумотларга қараганда) тенг, яъни лиганд анионидаги ҳамма С—С боғланишлар бошланғич циклопентадиенга нисбатан ўзгарган, бу лигандда умумий туташлик юзага келган.

XI.14. Координацион бирикмалар аҳамияти ҳақида қисқа маълумотлар

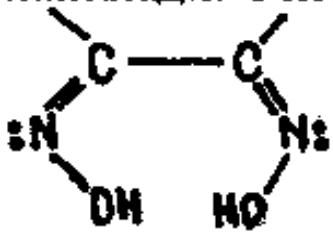
А. Аналитик кимёда бундай бирикмалар элементларнинг модда таркибида бор-йўқлигини билишда (сифат анализ), модда таркибининг қанча фоизини ташкил этишини аниқлашда (миқдорий анализ) ва элементларни бир-биридан ажратиш (экстракция) мақсадида ишлатилади.

Кўпчилик катионлар тузлари аралашмасига етарли миқдорда аммиак эритмаси таъсир эттирилганда катионлар гидроксидлар ҳолида чўкмага тушади. Бунда Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} каби ионларнинг гидроксидлари мўл аммиак эритмасида эриб кетиб, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[Zn(NH_3)_4^{-}]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ га ўтади, Co^{2+} эса кислород иштирок этмаганда $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ таркибли комплекс ионларни ҳосил қилади. (Co^{2+} кислород иштирок этганда эса Co^{3+} ионининг бир неча турли аммиакатлари ҳосил бўлади.)

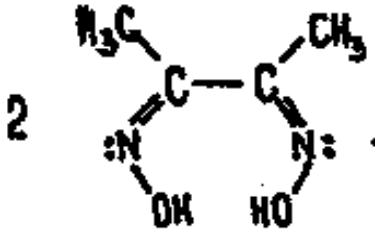
Баъзи комплекс аммиакатлар ўзига хос рангга эга бўлади: бу рангга қараб айни комплексни ҳосил қилган ме-

таллнинг миқдорини аниқлаш мумкин. Масалан, рангсиз ёки сувда эримайдиган асослар ҳосил қилувчи тузлар аралашмасида мис бор-йўқлигини аниқлаш учун шу эритмага мўл миқдорда аммиак эритмаси қўшилганда чўкма ҳосил бўлади. Уни фильтрлаб ажратилганда яшил зангори рангли фильтрат ҳосил бўлади. Бу фильтратга $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ таркибли комплекс ион ўтади; уни колориметрик усулда текшириб аралашмада бўлган мис миқдорини аниқлаш мумкин. Калий ионини аниқлаш учун $Na_3[Co(NO_2)_6]$ таркибли, темир Fe^{2+} ионини аниқлашда $K_4[Fe(CN)_6]$, Na^+ учун $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Mg(CH_3COO)_2$, Zn^{2+} учун $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ таркибли комплекс тузлардан реактив сифатида фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда металл ионларни аниқлаш учун таркибида махсус атомлар группаси бўлган реактивлар қўлланилади. Мисол: Ni^{2+} ионни аниқлашда таркибида

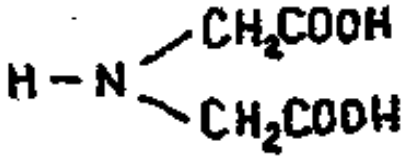


группа тутган диметилглиоксим никель тузлари билан қуйидагича реакцияга киришади:

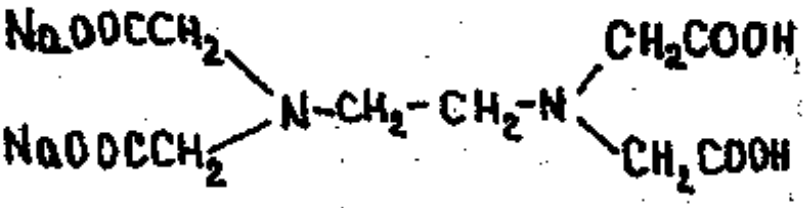


$$2 + NiSO_4 + NH_4OH \rightarrow [Ni(C_4H_7N_2O_2)_2] + 2H_2O$$

тўқ қизил кристалл

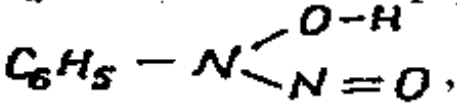
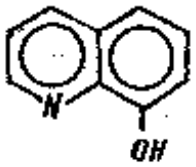
Бу реакция *Л. А. Чугаев реакцияси* деб аталади. Металл ионларни аниқлашда ички комплекс бирикмалар катта аҳамиятга эга. Бунинг сабаби шундаки, бу бирикмалар эритмада кам диссоциланади, чўкмаларининг эрувчанлиги оз; бундан ташқари, бу бирикмалар ўзига хос рангга эга. Металларни аниқлашда, асосан таркибида бир неча карбоксил группалари бор α-аминокислотали реактивлар ишлатилмоқда. Ана шундай бирикмалардан бири сифатида имин-ди-сирка кислота  ни айтиб ўтиш мумкин.

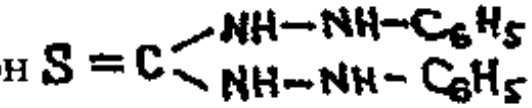
Ана шу кислотанинг ҳосиласи этилендиаминтетрасирка кислота ва унинг 2 та водород атоми натрийга алмашинган тузи



трилон-Б номи билан аталади. Бу бирикма, масалан, кальций билан реакцияга киришганда ўзидаги иккита натрий атомини кальций атомига алмаштиради, натижада хелат координацион бирикма ҳосил бўлади. У уч валентли катионлар билан ҳам шунга ўхшаш тузлар ҳосил қилади.

Трилон-Б комплексонлар номли реактивлар жумласига киради. Трилон-Б эритмада бўлган металл ионнинг ҳаммаси билан мустаҳкам бирикма ҳосил қила олади. Бундай реакцияларни ўрганишда индикатор сифатида мурексид ва қора эриохром ишлатилади.

Кимё лабораторияларида металларни аниқлаш учун кўп қўлланиладиган реактивлар жумласига купферон , 8-оксихинолин C_9H_6NOH 

ва дитизон  лар киради.

Б. Координацион бирикмалар гальваник қопламалар ҳосил қилишда ишлатилади. Оддий тузларнинг эритмалари гальваник қопламалар ҳосил қилишда ишлатилганда йирик кристалл чўкмалар ҳосил бўлиб, қоплама осон кўчиб кетадиган бўлади. Лекин бу мақсад учун комплекс тузларнинг эритмалари ишлатилса, майда кристалли жуда зич қопламалар ҳосил бўлади.

Гальваник қопламалар ҳосил қилиш учун ишқорий металларнинг цианидлари эритмаларига мис, рух, олтин ва бошқа металларнинг цианидли комплекслари $K_2[Cu(CN)_3]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$, $K[Au(CN)_4]$ қўшилади.

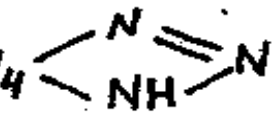
Цианли электролитлар заҳарли бўлганлиги учун уларни бошқа тузларга алмаштириш зарурати туғилган. Масалан, $K_2[Cu(CN)_3]$ ўрнида миснинг этаноламинли комплекс тузи $K_2[Cu(H_2NCH_2CH_2OH_4)]$ қўлланилмоқда.

В. Металларни коррозиядан сақлашда комплекс бирикмаларнинг аҳамияти. Металл сиртига яхши ёпишадиган (яъни кучли адгезияга эга бўлган) координацион бирикма металлни эритмада ва атмосферада (очиқ ҳавода) кор-

розиядан сақлашга имкон беради. Масалан, пўлат буюм натрий бензоат C_6H_5COONa эритмаси ичига солиб қўйилса, темир буюм сиртида кўзга кўринмайдиган ҳимоя парда ҳосил бўлади. Унинг таркиби $Fe[(C_6H_5COOH)_6]\cdot(OH)_3$ дан иборат. Унинг борлигини электронографик ва кимёвий усуллар билан исботлаш мумкин.

Реакция тенгламаси:

$$4Fe+24C_6H_5COONa+30H_2O+3O_2\rightarrow 24NaOH+$$
$$+4[Fe(C_6H_5COOH)_6](OH)_3$$

Бензтриазол  кадмий, рух ва мис ионлари билан сувда кам эрийдиган чўкмалар ҳосил қилиши сабабли металларни коррозиядан ҳимоя қилади.

Эритмадаги pH ўзгарганида металл сиртида ҳосил бўлган комплекс бирикманинг барқарорлиги ўзгаради; бунинг натижасида коррозия тезлиги ҳам ўзгаради. Кумуш ва қўрғошин металлари сиртига калий уч йодид (KI_3)нинг суюлтирилган эритмаси таъсир этганида сувда эримайдиган қават ҳосил бўлиб, бу қават металларнинг янада коррозияланишдан ҳимоя қилади. Лекин бу қават KI нинг концентрацияланган эритмасида эриб кетади:

$$AgI+KI = K[AgI_3];\quad PbI_2+KI = [PbI_3]$$

Кўп ҳолларда металлар ишқор таъсиридан коррозияга учрайди. Бунинг сабаби шундаки, металл ишқор иштирокида сувда яхши эрувчан комплекслар ҳосил қилади, масалан:

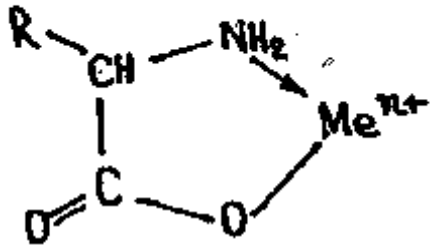
$$Fe+2NaOH+2H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4]+H_2$$

Ҳаво кислороди иштирокида эса сувда яхши эрийдиган $Na_4[Fe(OH)_7]$ ва $Na_5[Fe(OH)_8]$ таркибли комплекслар пайдо бўлиб, темирнинг занглаши тезлашади. Ишқор концентрацияси камайтирилганда комплекс емирилиб, коррозия сустлашади:

$$[Fe(OH)_7]^{4-} \rightarrow Fe(OH)_3+4OH^-$$

Пўлат занглашини кислотали муҳитда сусайтириш учун уротропин билан калий йодид аралашмаси қўшилади. Бунда $[Fe\{(CH_3)_2NH\}_6]I_2\cdot I_2$ таркибли, кислотада эримайдиган комплекс ҳосил бўлади.

Г. Координацион бирикмаларнинг ўсимлик ва тирик мавжудотлар ҳаётидаги роли. Тирик мавжудотларнинг бир неча миллион йиллик тарихи мобайнида тирик оламда кимёвий активликка эга биологик системалар бунёдга келган. Бу системаларнинг кўпчилиги металлорганик бирикмалар жумласига киради. Организмда учрайдиган энг оддий бирикмалар эса металларнинг α-аминокислоталар билан ҳосил қилган комплексларидан иборат. α-аминокислота бидентатли лиганд бўлганлиги учун бу комплексларни беш аъзоли хелатлар



шаклида ёзиш мумкин. Бу ерда: Me — металл.

Бу хилдаги комплексларнинг барқарорлиги металл табиатига қараб қуйидаги тартибда ўзгаради:

$$Ca^{2+}<Mg^{2+}<Mn^{2+}<Fe^{2+}<Co^{2+}<Zn^{2+}<Ni^{2+}<Cu^{2+}$$

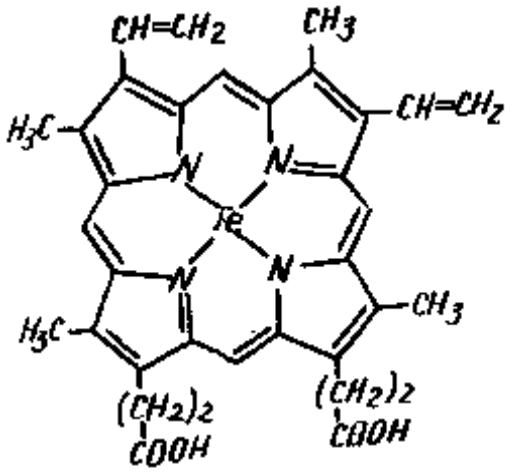
Ана шундай аминокислотали комплекслар организмда оддий тузлар билан биргаликда металларнинг организм қисмларидаги ҳаракатида ва мураккаб моддалар ҳосил бўлиш жараёнида иштирок этади.

Тирик организмлар (ва ўсимликлар) ҳаётида протеинлар деб аталадиган оқсиллар муҳим аҳамиятга эга. Протеинлар таркибидаги тўртта пиррол группа (яъни

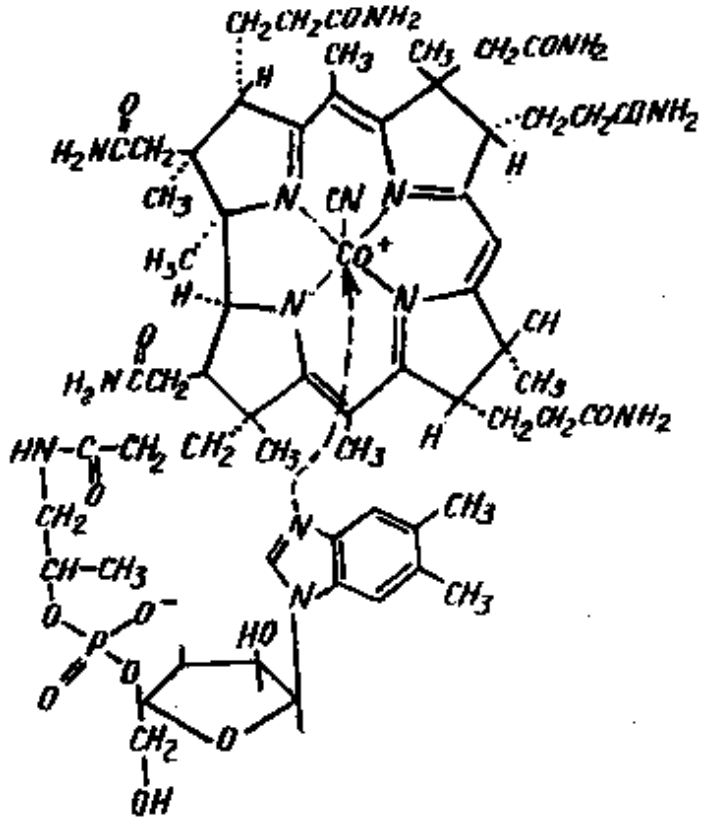


таркибли гетероциклик группа) порфирин скелетини ташкил қилади. Порфириннинг энг оддий ҳосилалари ички комплекс бирикмалар жумласига киради.

Порфириннинг марказий атоми темир (Fe^{2+}) бўлганида, бу модда гемохромоген деб аталади. Гемохромоген оқсил молекулалари билан биргалашиб, гемоглобин ҳосил қилади. Қизил қон та-



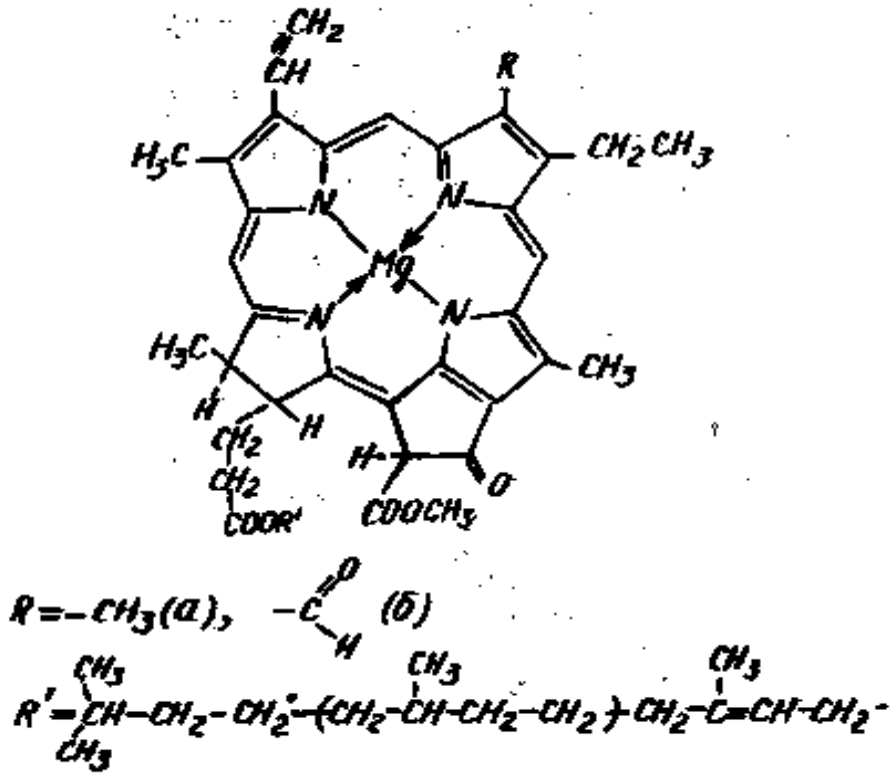
XI.14-расм. Гем молекуласининг структураси.



XI.15-расм. Витамин B_{12} (цианкобаламин) молекуласининг тузилиши.

началари таркибига кирувчи гемоглобин ўпкадан ҳужайраларга кислород ва аксинча, тўқималардан CO_2 ни ўпкага олиб борувчи транспорт воситасидир. Гемоглобин оқсил модда — глобин ва простетик группа — гемдан иборатдир. Гем эса протопорфирин билан координацион боғ воситасида боғланган Fe(II) ионини тутган комплекс бирикмадир. Гемоглобин молекуласи таркибига 4 та гем киради. Оқсил қисми — глобинда 4 та полипептид занжир бор. Ўпкада кислороднинг парциал босими катта бўлгани учун гемоглобин ўзига кислородни бириктириб олади; ҳужайраларда эса кислороднинг парциал босими кичик бўлганидан у ерда кислород гемоглобиндан ажралиб чиқади. Гемоглобин CO таъсирида ўз амалиётини тўхтатади, чунки у CO билан жуда барқарор комплекс ҳосил қилади. Муҳим координацион бирикмалар орасида витамин B_{12} (цианкобаламин) табиатда учрамаса ҳам унга ўхшаш ҳосилалари баъзи микроорганизмлар томонидан синтез қилинади, улар оқ қон касаллигини, жигар касалликларини даволашда ишлатилади. Бу витамин 1972 йилда синтез қилиб олинган. У жигар, буйрак ва тухум сариғида тўпланади.

Табиатдаги энг муҳим моддалардан бири — хлорофилл бўлиб, у гемоглобиндан марказий атоми магний эканли-



XI.16-расм. Хлорофилл — *а* ва хлорофилл — *в* ларнинг тузилиш формулалари.

ги билан ҳамда СН группаларидаги водород атомини алмаштирган радикаллари билан фарқ қилади (XII. 16-расм).

Хлорофилл ўсимлик организмида фотосинтез жараёнини амалга оширишда жуда муҳим моддадир. Унинг таъсир этиш механизми устида жуда кўп тадқиқотлар олиб борилмоқда. Биологияда фотосинтез механизмларида ферментларнинг роли ниҳоятда катта аҳамиятга эга эканлиги таъкидланади.

Д. Металл-ферментлар (энзимлар). Ферментлар тирик организмда содир бўладиган кимёвий реакцияларни тезлаштирувчи биологик катализаторлардир. Ҳозиргача маълум бўлган ферментлар сони 2000 дан ортиқ. Уларнинг ҳаммаси оқсил табиатли ва бошқа турдаги моддалар кофермерларидан таркиб топган ўзаро кимёвий боғларсиз бирлашган комплекслардан иборатдир.

Ферментларда унумли ва танлаб таъсир қилиш хусусияти юқори, уларда шароитга қараб активлиги ўзгарувчан хусусиятлар мавжуд. Ферментлар таъсир қиладиган модда (субстрат)ларнинг кимёвий ўзгариши оддий реакцияларга нисбатан 10^8—10^{12} марта тезлашиши мумкин.

Ферментларнинг танлаб таъсир этишини одам сўлак безида ишлаб чиқариладиган *амилаза* организмда крах-

мал, гликоген ва уларга яқин бўлган полисахаридларнинг гидролиз реакциясини тезлаштиришда, ҳужайраларда полисахаридларнинг йиғилишини таъминлайди. Лекин бу фермент сахарозани парчаланишига таъсир этмайди.

Одатда фермент молекуласи таркибига бир неча металл атомлари кириши мумкин, улар ферментларнинг ўзгармас таркибий қисмини ташкил этади. Бундай металл атомлари фермент билан субстрат орасида комплекс ҳосил қилади; бу ҳолат субстрат билан ферментнинг актив маркази орасида боғловчи восита бўлиши кўпчилик тадқиқотларда аниқланган. Ҳозиргача эркин ҳолатда ажратиб олинган металл ферментлар сони 50 тадан ортади. Металл ферментлар таркибида Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr ва Mo борлиги аниқланган. Баъзан актив ферментлар таркибида Co иони учрайди, лекин у рух ионини алмаштириши мумкин, бунда ферментнинг активлиги ўзгармай қолади. Металл ферментларда кўпинча, рух, темир ва мис учраб туради. Таркибида рух бўлган металл ферментлар сони 20 дан ортиқ бўлса-да, улардан фақат 2 таси яхши ўрганилган. Биринчиси — карбоангидраза; унинг молекуляр массаси — 30000 га яқин; бу ферментнинг битта молекуласи таркибига битта рух атоми киради. Бу фермент қизил қон таначалари таркибида учрайди. У гидрокарбонат ионнинг дегидратланишида ва CO_2 нинг гидратланиш реакциясида катализаторлик ролини бажаради.

Иккинчиси — карбоксипептидаза; унинг молекуляр массаси 34000 га яқин, бир молекуласи таркибига 1 та рух атоми киради. Бу фермент сут эмизувчиларнинг ошқозон остидаги безида — пептид занжирининг карбоксил қисмидаги пептид боғланишида содир бўладиган гидролиз жараёнини каталитик тезлаштиради; содир бўладиган реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$R''—CH_2CONH—CHR'—CONH—CH_2COO^- + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow R''CH—CONH—CHR'—COO^- + H_3^+NCH_2COO^-$$

Таркибида мис бўлган металл-ферментлар, асосан оксидазалар бўлиб, улар оксидланиш реакцияларида катализаторлик вазифасини ўтайди. Мисол тариқасида аскорбин кислотанинг оксидазасини қараб чиқамиз. Унинг молекуляр массаси 140000 га яқин; бир молекуласида 8 та мис атоми мавжуд. Бу фермент ўсимлик ва микроорганизмларда кенг тарқалган. У аскорбин кислота (витамин С)нинг каталитик оксидланиш жараёнини тезлаштиради.

Ферментлар таркибида оқсиллардан бошқа бирикмалар ҳам учрайди. Масалан, оксидловчи ферментлар таркибида темирнинг органик бирикмалари борлиги ҳам аниқланган. Ана шундай темирли бирикмалар қон гемоглобини таркибида ҳам учрайди. Қондаги темирнинг комплекс бирикмаси (гем)ни оқсилдан ажратиб олиш мумкин. Шундай қилинганида гем ҳам, оқсил ҳам ферментатив хоссаларни намоён қилмайди, яъни фақат оқсил ва гемдан иборат мураккаб системагина актив фермент хоссаларига эга бўлади. Турли ферментлар таркибига бошқа металларнинг ҳам комплекс бирикмалари киради. Умуман, барча ферментлар α-аминокислоталардан ҳосил бўлган узун занжирли макромолекулалар бўлиб, бежирим шаклларга эга. Фермент макромолекуласининг молекуляр массаси 500000 атрофида бўлади; фермент таркибидаги реакцияга қобил фаол марказлар ферментнинг турли қисмларидан ўрин олади.

Ферментнинг активлиги у билан бирикадиган субстрат концентрациясига ҳам боғлиқ. Фараз қилайлик, суюлтирилган эритмада фермент E ва субстрат S мавжуд. Улар ўзаро реакцияга киришганда реакция маҳсулоти M ҳосил бўлсин. Агар фермент миқдорини ўзгартирмай туриб, субстрат концентрациясини ошира борсак, аввал реакция тезлиги субстрат концентрациясига тўғри пропорционал равишда ортиб боради. Лекин субстрат концентрациясини янада оширсак, реакция тезлиги маълум миқдор субстрат қўшилганидан кейин ўзгармай қолади, чунки ферментдаги актив марказлар банд бўлиб, эритмадаги реакция тезлигини ўзгартира олмайди.

Ферментатив катализнинг механизми ҳақида қуйидаги мулоҳазаларни келтириш мумкин. Субстрат *S* фермент *E* билан реакцияга киришиб, аввал ферментсубстрат комплекс *ES* ни ҳосил қилади. Гарчи, бу реакция қайтар реакциялар жумласига кирса-да, ферментатив реакция маҳсулоти M ни ҳосил қилиши мумкин:

$$S+E = SE \rightarrow M+E$$

Ферментларнинг таъсири реакция содир бўлаётган муҳитдаги pH қийматига ҳам боғлиқ. Ферментлар pH ларнинг кичик интервалида максимал активлик намоён қилади. pH қиймати бу интервалдан катталашиб кетса ҳам, кичиклашиб кетса ҳам, ферментнинг активлиги пасаяди. Кўпчилик ферментлар pH≈7 га яқин шароитда максимал активлик кўрсатади, чунки организм ҳужайра суюқлиги-

да pH нинг қиймати 7 атрофида бўлади. Ферментларга pH таъсир этишининг сабаби шундаки, ферментдаги таркибий қисмларнинг молекулалари муҳитнинг кислотали ёки ишқорий реакцияга эга бўлишига қараб турлича диссоциланади. Натижада фермент ўзининг шаклини ўзгартиради. Умуман айтганда, фермент бир неча шаклларда бўлиши мумкин, лекин бу шаклларнинг ҳаммаси бир хил активликка эга эмас, pH ўзгарганида фермент активлигини йўқотган ҳолатга ўтиб қолиши ҳам мумкин.

Ферментлар ҳаётда кўпчилик жараёнларда (озиқ-овқат тайёрлашда: нон пиширш, виносозлик, пиво, пишлоқ тайёрлаш, чойни ферментациясида, сирка, спирт тайёрлашда), микробиологияда, фармацевтика ва тиббиётда кенг қўлланади. Гидролаза синфига кирадиган амилаза ферментини одамнинг сўлак бези ишлаб чиқаради. Крахмал, гликоген ва уларга яқин бўлган полисахаридларнинг гидролиз реакциясини тезлаштиради, ҳужайраларда полисахаридларнинг йиғилишини таъминлайди. Спирт ишлаб чиқаришда крахмалнинг қандга айланишида, крахмалдан глюкоза олишда микроблардан ажратиб олинган глюкоамилаза ишлатилади.

Ферментларни ўрганиш соҳасида А. Я. Данилевский, А. Н. Лебедев, А. Н. Бах, А. И. Опарин, В. А. Энгельгардт, И. Березин катта ҳисса қўшдилар, ҳозир эса Б. О. Тошмуҳамедов, М. М. Раҳимов ва уларнинг шогирдлари муваффақият билан иш олиб бормоқдалар.

Хулосалар ва баъзи қўшимчалар

1. Комплекслар кимёси, асосан, марказий заррача ва уни қуршаб олган лигандлардан иборат ион ва молекулаларни ўрганади. Марказий заррача вазифасини металл ионлари ёки UO_2^{2+} иони каби оксокатионлар, лигандлар вазифасини эса анорганик, органик ёки элемент органик моддаларнинг молекула ёки ионлари бажаради. Марказий заррача ва у билан бевосита бириккан лигандлар бирга қўшилиб комплекснинг ички сферасини ташкил этади.

2. Типик марказий ионлар жумласига d- ва f-элементларнинг ионлари киради. Ишқорий ва ишқорий-ер металлари энг кучсиз комплекс ҳосил қилувчи ҳисобланади.

Комплекс ҳосил қилувчи элементлар Д. И. Менделеев даврий жадвалининг IV—VI қўшимча группаларига жой-

лашган *d*-элементлар ҳамда лантаноид ва актиноидлардир.

Барча лигандлар ўзининг молекуляр тузилишига мувофиқ: анионлар (ёки ацидолигандлар), молекуляр лигандлар (H_2O, NH_3, CO), цикл ҳосил қилувчи (хелат) лигандлар ($NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$), циклик (масалан, C_5H_5) лигандлар ва макроциклик лигандлар номи билан юритилади.

Лигандларнинг табиатига мувофиқ координацион бирикмалар турли синфларга бўлинади.

3. Марказий заррачанинг координацион сони деганда айни заррача (лиганд)лар сони тушунилади. Агар марказий заррача билан лиганд орасида икки марказий боғланиш мавжуд бўлса, унинг координацион сони σ-боғланишлар сонига тенг бўлади. Координацион сферада ҳар қайси лиганд эгаллаган ўринлар сони — айни лигандниинг координацион сиғими ёки унингдентатлиги деб аталади. Бир дентатли лиганд ядро атрофида фақат биргина ўрин олади (Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, CO, H_2O, NH_3 лар бир дентатли лигандлардир). Оксалат ион $C_2O_4^{2-}$ ва этилендиамин $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ — икки дентатли лигандлар жумласига киради. Этилендиаминтетрасирка кислота аниони эса полидентатли лиганд ҳисобланади. Лигандниинг дентатлиги ва марказий атомнинг координацион сони доимий (ўзгармас) қийматлар эмас. Уларнинг қийматлари заррачаларнинг катта-кичиклигига, улар орасидаги боғланишнинг турига ва ҳоказоларга боғлиқ; 2, 4, 6 га тенг координацион сонлар жуда кўп учрайди.

4. Эритмаларда координацион бирикмалар ҳосил бўлганида эритувчининг молекулалари ички сфера таркибига кириши мумкин. Масалан, $HgCl_2$ нинг органик моддадаги эритмасига LiCl қўшилганда $[HgCl_3L]^-$ таркибли тетраэдрик координацион ион ҳосил бўлганлиги нурнинг комбинацион ёйилишига асосланган спектроскопик текширишлар натижасида исбот қилинган (L — органик эритувчи молекуласи).

5. Координацион бирикмаларнинг кимёвий реакцияга киришиш кинетикаси асосида уларни «инерт» ва «лабил» комплекслар деб икки группага ажратилади. Лабил комплекс ион реакцион муҳит билан динамик мувозанатда туради. Уларда лигандлараро алмашиниш реакциялари тез содир бўлади. Инерт комплекс ионда бундай реакциялар суст боради. Лекин чўкма ҳосил бўладиган, лиганд парча-

ланадиган реакциялар ва ассоциланиш ҳамда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари — инерт комплексларда ҳам тез содир бўлиши мумкин.

Инерт ва лабил тушунчаларини комплекснинг барқарор ва беқарор тушунчалари билан аралаштириб юбормаслик керак. Барқарор ва беқарор тушунчалари ионнинг термодинамика жиҳатидан мустаҳкамлигини ифодалайди. Масалан, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ таркибли инерт координацион ион кислотали муҳитда термодинамик жиҳатдан беқарор бўлиб, унинг турғунлик константаси $K=3{,}2\cdot10^{10}$ га тенг. Лекин, $[HgI_4]^{2-}$ таркибли лабил координацион ион эритмада жуда барқарор, унинг турғунлик константаси жуда катта ($K=2{,}4\cdot10^{29}$).

6. Баъзи координацион бирикмалар (масалан, Al ва Cu нинг ацетилацетонатлари, ферроцен ва бошқалар) қиздирилганда ҳам парчаланмай ҳайдалади. Бу ва шунга ўхшаш ҳодисалар газ фазада ҳам координацион бирикмалар ҳосил бўлишидан дарак беради. Массоспектрометрия усули ёрдамида аниқланишича $MgCl_2$ 650°C да сублиматланганда газ ҳолда $MgCl_2$ дан ташқари Mg_2Cl_4, Mg_3Cl_6 ва ниҳоятда оз миқдорда Mg_4Cl_8 молекуласи ҳам бўлар экан. Газ муҳитида координацион бирикмалар ҳосил бўлиши заррачалар орасида электростатик ўзаро таъсирлашиш эритмалардагига қараганда анча кучлироқ намоён бўлади (чунки газ муҳитда диэлектрик ҳолат бўлиши бундай таъсирлашиш осон содир бўлишига олиб келади). Газ муҳитида координацион бирикмалар ҳосил бўлиши юқори температурада содир бўлганлиги сабабли, бу жараёнда энтропия ўзгариши манфий қийматга эга: $\Delta S = -\frac{\partial G}{\partial T}$. Бунинг оқибатида жараённинг изобар потенциали ортиб боради, лекин комплекс бирикманинг барқарорлик константаси ($\Delta G^\circ = -RT\ln K_{бар}$) температура ортган сари камаяди.

7. Ташқи координацион сферага эга бўлган координацион бирикмалар қутбли эритувчи муҳитида аввал бирламчи диссоциланишга учрайди; бунда ташқи сферадаги ионлар комплексдан батамом ажралиб кетади, масалан:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$

сўнгра иккинчи қатра (сольволитик) босқичли диссоциланиш содир бўлади, масалан:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{+L} [Cu(NH_3)_3L]^{2+} + NH_3 \xrightarrow{+L}$$

$$[Cu(NH_3)_2L_2]^{2+} + NH_3 \xrightarrow{+L} [Cu(NH_3)L_3]^{2+} +$$

$$+ NH_3 \xrightarrow{+L} [CuL_4]^{2+} + NH_3$$

Бу ерда: L — қутбли эритувчи молекуласи [сув, спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид — $(CH_3)_2SO$ ва ҳоказо].

8. Ички координацион бирикмалар (масалан, комплексонатлар, дитизонатлар, порфиринлар) диссоциланганда сольво-протолитик (яъни ҳам эритувчи, ҳам протонлар иштирок этадиган) жараён содир бўлади, масалан:

$$[Pt(NH_2CH_2COO)_2]+H_3O^+ =$$
$$= [Pt(NH_3CH_2COO)(H_2O)]^+ + NH_2CH_2COOH$$

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ каби қўшалоқ тузлар қутбли эритувчи муҳитида ўз ионларига батамом парчаланади.

Кўчувчи зарядга эга бўлган органик комплекс бирикма [масалан, $C_{10}H_8 \ldots C_6H_3(NO_2)_3$] лар ҳам қутбли эритувчи муҳитида ўзининг таркибий қисмларига батамом парчаланиб кетади, чунки уларнинг таркибида локал донор-акцептор боғланиш мавжуд эмас.

9. Комплексларнинг тузилиши эндиликда валент боғланишлар, кристал майдон ва молекуляр орбиталлар назариялари асосида талқин қилинмоқда.

10 Координацион бирикмалар қуйидаги жараёнларда кўп ишлатилади:

а) аналитик кимёда кўпгина элементлар атомлари ионларининг ёки органик моддаларни таҳлилида (асосан фотоколориметрик усулда),

б) баъзи металларни аралашмалардан ажратиб олиш ва уларни юқори даражада тозалаш,

в) гальваностегия ва гальванопластикада мустаҳкам қопламалар ҳосил қилиш,

г) бўёқ моддалар тайёрлаш (берлин сири ва бошқалар),

д) сувнинг қаттиқлигини аниқлаш ва уни бартараф этиш (полифосфатлар, полиаминокислоталар, комплексонлар ва бошқалар),

е) тирик организмнинг ҳаётий жараёнида муҳим бўлган бирикмалар (гемоглобин, энзимлар, хлорофилл ва бошқалар) координацион бирикмалар жумласидандир.

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. **Некрасов Б. В.** Основы общей химии, т. 1, 2, М. «Химия» 1973.
2. **Реми Г.** Курс неорганической химии М. Мир, т 1, 2, 1963, 1966.
3. **Ахметов Н. С.** Общая и неорганическая химия. С. Высшая школа, 1987.
4. **Угай Я. А.** Общая химия. М. «Высшая школа», 1984.
5. **Угай Я. А.** Неорганическая химия М. «Высшая школа», 1989.
6. **Ахмеров Қ., Жалилов А., Исмоилов А.** Умумий ва анорганик кимё. Т. «Ўқитувчи». 1988.
7. **Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.** Общая и неорганическая химия. М. «Химия». 1981.
8. **Глинка Н. Л.** Задачи и упражнения по общей химии. Л. «Химия», 1981.
9. **Хьюи Дж.** Неорганическая химия М., «Мир» 1987.
10. **Глинка Н. Л.** Общая химия. Л. «Химия». 1982.
11. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М. «Мир». 1979.
12. **Грей Г.** Электроны и химическая связь., М. «Мир». 1967.
13. **Крестов Г. А., Березин Б. Д.** Основные понятия современной химии, Л. «Химия». 1986.
14. **Яцимирский К. Б.** Сборник «100 лет Периодического закона химических элементов, М. «Наука», 1969.
15. **Павлов Н. Н.** Теоретические основы общей химии: М., «Высшая школа». 1978.
16. **Полинг Л.** Общая химия. М. 1970. 1974.
17. **Шукарев С. А.** Неорганическая химия. М. 1970. 1974.
18. **Кукушкин Ю. Н.** Химия координационных соединений. М. «Высшая школа» 1985.
19. **Гликина Ф. Б.** и **Ключников Н. Г.** «Химия комплексных соединений». М. «Просвешение». 1982.
20. **Янсон Э. Ю.** Комплексные соединения. М. 1968.
21. **Яцимирский К. Б.** Введение в бионеорганическую химию. Изд. «Наукова думка», Киев, 1976.
22. **Краткая химическая энциклопедия.** I, II, III, IV, V тома. Изд. «Советская энциклопедия». М. 1967.
23. **Раҳимов Х. Р.** Физик ва коллоид химия. Т. «Ўқитувчи», 1978.
24. **Раҳимов Х. Р.** Анорганик химия, Тошкент, «Ўқитувчи», 1984.

ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧ

Авогадро қонуни 10, 12, 24
Авогадро қонуни оқибатлари 22
Аквокомплекслар 399
Аккумуляторлар 372
Актив комплекс 227
Активланиш энергияси 216, 218, 225
Активлик коэффициенти 329
Акцептор 223
Аммиакатлар, аминатлар 399
Амфотерлик 320
Анионитлар 266
Анод 378
Анорганик моддаларнинг экологияга таъсири 470
Апротон кислоталар 337
Аррениус назарияси 218, 332
Атом 6, 10, 20, 63
Атом масса сони 131
Атом спектрлари 60
Атом-молекуляр таълимот 12, 23
Атом радиуси 45, 201
Атом ҳажми 44
Атом ядроси 101
Атом ядросининг «томчи» модели 115
—«— —«— бирлашган модели 116
—«— —«— қобиқлар модели 112
Ацидокомплекслар 401

Бертоллидлар 16
Бирлашган ядро модели 116
Бор постулатлари 64, 65
Боғланиш тартиби 173
Боғланиш изомерияси 413, 414
Боғламайдиган молекуляр орбиталлар 171
Бош квант сон 72
Боғланиш энергияси 135, 146
Боғловчи молекуляр орбиталлар 170
Бўшаштирувчи молекуляр орбиталлар 171

Валент боғланиш 145
Валентлик 344
Вернер назарияси 391
Вертикал ўхшашлик 93
Водород боғланиш 141, 165
Водород кўрсаткич 310
Водород спектри 65
Водород электрод 360

Гальваник элементлар 361
Гесс қонуни 242
Генри қонуни 282
Геометрик изомерия 424
Гибридланиш 152, 433
Гидратланиш энергияси 299
Гидрат изомерия 413
Гидролиз 314
Гидролиз константаси 316
Горизонтал ўхшашлик 93
Гунд қоидаси 79

Даврий система 40
Даврий қонун 88
Даврий ўзгарувчи хоссалар 43
Дальтонидлар 16
Датив боғланиш 163, 435, 448
Делокаллашган боғланиш 163
Диагонал ўхшашлик 93
Диамагнит ҳодиса 437
Дисперс системалар 277
Дисперсион кучлар 188, 198
Диссоциланиш даражаси 400, 301
Донор-акцептор боғланиш 160, 161
d-киришим 208
Дюлонг-Пти қоидаси 32
Ёқилғи элементлар 373

Занжирли реакциялар 129, 130, 219
Заряд зичлиги 452

Идеал газ қонунлари 25
Изобар — изотермик потенциал 249, 253, 361, 367
Изобарлар, изотонлар, изотоплар 108
Изоэлектрон заррачалар 162
Изоморфизм қоидаси 33
Иккиламчи даврийлик 96—99
Ингибиторлар 224
Ионлар радиуси 48
Ионланиш энергияси 135
Ион боғланиш 140, 143, 444
Ион изомерияси 413
Ионланиш энергияси 50, 135
Ион-электрон усули 351
Ионларнинг қутбланиши 186
Индукцион кучлар 198
Индикаторлар 312
Иссиқлик сиғими аномалияси 269
Ички энергия 240

Йўналувчанлик 144

Каниццаро усули 34
Кайносимметрия концепцияси 91, 92
Карбониллар 403, 406, 407
Каррали нисбатлар қонуни 16
Катализ 223, 225
Катионитлар 266
Квант сонлар 72, 73, 75, 76
Кетма-кет реакциялар 221
Кимёвий боғланиш 134, 140
Кимёвий кинетика 211
Кимёвий элемент 24
Кластерлар 407
Клечковский қоидаси 79
Ковалент боғланиш 140, 145, 444
Консекутив реакциялар 221
Конституцион сув 261
Координацион бирикмалар барқарорлиги 451
Координацион бирикмалар синфлари 410
Координацион полимерия 414
Координацион гидратлар 399
Координацион гидридлар 402
Концентрация 278
Кристалл майдон назарияси 438
Криоскопия 293
Кислота- асослар назариялари 331
Курнаков қоидаси 426

Кучли ва кучсиз электролитлар 328

Лавуазье-Лаплас қонуни 245
Лантаноид киришим 50, 208
Ле Шателье принципи 234
Лигандлар 386, 396, 397
Лиганд майдон назарияси 442
Лигандлар изомерияси 415

Массалар сақланиш қонуни 15
Массалар таъсири қонуни 213
Материя 12, 13
Мозли қонуни 58
Металл боғланиш 141, 157
Металлар коррозияси 375
Металл ферментлар 463
Металларнинг кучланиш қатори 357
Механокимё 216
Молекула 10
Молекула геометрияси 192
Молекуляр орбиталлар назарияси 166, 170, 442, 443
Молекулалараро (Ван-дер-Ваальс) кучлари 197
Молекуляр-ионли тенгламалар 354
Моль 22, 25
Мувозанат 230
Мувозанатнинг силжиши 234
Мувозанат константаси 231
Мураккаб модда 13

Ноаниқлик принципи 69
Нодаврий ўзгарадиган хоссалар 43

Оддий модда 13
Оксидланиш даражаси 342
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари 341
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари турлари 347
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари потенциали 359, 364
Оптик изомерия 421
Орбитал радиус 47, 201, 206
Ориентацион эффект 165, 197
Осмос 286

Паули принципи 78
Парамагнитлик ҳодисаси 151
Параллель реакциялар 221
Пейроне қоидаси 424
Полигалогенидлар 401
Поликислоталар 401
π-боғланиш 159

π-координацион бирикмалар 405
Протон-протон занжири 129
Протолитик назария 335

Радиоактив емирилиш оилалари 119
Радиоактив емирилиш қонуни 121
Раульнинг 1-қонуни 289
Раульнинг 2-қонуни 291
Реакция тезлиги 211
Реакциянинг изобара ва изохора тенгламаси 236
Рентген нурларининг спектрал чизиқлари 58
σ-боғланиш 158

«Сеҳрли» ядролар 104
Силжиш қоидаси 116
Солиштирма масса 45
Сольво-система назарияси 333
Стандарт электрод потенциал 357, 359
Стереокимёвий қоидалар 193
Сув гигроскопик 265
Сув конституцион 265
Сув кристаллизацион 265
Сунъий радиоактивлик 125
Суюлтириш қонуни 304, 305

Таркибнинг доимийлик қонуни 15
Термокимё 239, 255
Термоядро реакция занжирлари, водород-гелий 128
Термоядро мувозанат жараёни 130
Термоядро нейтрон қамралиш 130
Томчи модели 115
Трансформацион изомерия 416
Туз эффекти 330
Туташ реакциялар 222
Тўйинган эритма 281
Тўйинувчанлик 144
Тўлқин механикаси 70, 71
Тўлқин функцияси 69

Углерод-азот занжири 130
Углерод-углерод занжири 129

Ферментатив катализ 465
Фреонлар 474
Формал изомерия 416

Хелатт эффект 427

Циклик бирикмалар 410

Черняевнинг транс-таъсир қоидаси 428
Шредингер тенгламаси 69
Эквивалентлар қоидаси 17
Электрон конфигурация 79, 89
Электрон баланс усули 349
Электрон жуфтларнинг молекула геометриясига таъсири 193
Электролиз 378
Элемент 24
Элементар заррачалар 107
Электрманфийлик 136
Электронга мойиллик 137
Энергетик манфаат 134
Энергия 14
Энтальпия 241, 253
Энтропия 247, 253, 260
Эритманинг буғ босими 289
Эрувчанлик 282
Эрувчанлик кўпайтмаси 325
Эффектив радиус 45
Эффектив заряд 199

Ядро энергияси 127

Ўринбосарлар изомерияси 415

Қайтар реакциялар 229
Қайтмас реакциялар 229
«Қаттиқ» ва «юмшоқ» кислота — асослар назарияси 338
Қутбли боғланиш 155
Қутбланувчанлик коэффициенти 187
Қутбловчилик 188
Қўшма реакциялар 222

Ҳажмий нисбатлар қонуни 21
Ҳолат изомерияси 416
Ҳосил бўлиш иссиқлиги 242

МУНДАРИЖА

I БОБ. Кимё тарихи ҳақида қисқача маълумот

Сўз боши 3
А. Кимёнинг алкимёдан аввалги даври 5
Б. Алкимё даври 7
В. Кимёвий билимларнинг бирлашиш даври 8
Г. Миқдорий қонунлар даври 10
Д. Кимёнинг ҳозирги замон даври 11
1. Кимёнинг асосий тушунча ва қонунлари. Атом молекуляр таълимот 12
1.1. Материя ва модда 12
1.2. Кимёнинг асосий қонунлари 14
1.3. Атом-молекуляр таълимот 19
1.4. Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни 21
1.5. Молекуляр таълимот ва кимёвий элемент 23
1.6. Идеал газ қонунлари 25
1.7. Газсимон моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш 28
1.8. Атом массасини аниқлаш 32
1.9. Атом ва молекулаларнинг реаллиги 36
Савол ва топшириқлар 38

II БОБ. Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий қонуни ва кимёвий элементлар даврий системаси

II.1. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни 38
II.2. Даврий система ва унинг тузилиши 40
II.3. Элементларнинг даврий ва даврий бўлмаган хоссалари 43
II.4. Даврий қонун ва даврий системанинг тараққиёти 51
II.5. Кимёвий элементларнинг Ер қобиғида ва Коинотда тарқалиши 52
Савол ва топшириқлар 57

III БОБ. Атом тузилиш назарияси

III.1. Элементларнинг рентген спектрлари ва Г. Мозли қонуни 57
III.2. Элементлар атомларининг спектрлари 60
III.3. Атом тузилиши ҳақида классик таълимот 63
III.4. Э. Резерфорднинг атом тузилиши ҳақидаги нуклеар назарияси 64
III.5. Нильс Бор назарияси 64
III.6. Атом тузилиши ҳақидаги замонавий таълимот 67
III.7. Э. Шредингер тенгламаси 69
III.8. Н. Бор постулатлари ва тўлқин механика 71
III.9. Квант сонлар 72
III.10. Атомларнинг электрон конфигурацияларини тузиш 79
III.11. *s*-, *p*-, *d*- ва *f*-элементлар 82
III.12. Кайносимметрия концепцияси 91
III.13. Д. И. Менделеев даврий системасидаги вертикал, горизонтал, диагонал ўхшашликлар ва иккиламчи даврийлик 93
III.14. Хулосалар 99
Савол ва топшириқлар 100

IV БОБ. Атом ядроси

IV.1. Атом ядросининг тузилиши 101
IV.2. Атом ядросининг структураси 110
IV.3. Элементларнинг бир-бирига айланиши ва радиоактив модда-лар. Фаянс ва Содди қонуни 116
IV.4. Радиоактив емирилиш қонуни 121
IV.5. Сунъий радиоактивлик 125
IV.6. Ядро энергиясидан фойдаланиш 127
IV.7. Кимёвий элементларнинг келиб чиқиши 128
Хулосалар 131
Саволлар 133
Масалалар 133

V БОБ. Кимёвий боғланиш

V.1. Кимёвий боғланишнинг умумий тавсифи 134
V.2. Электрманфийлик 136
V.3. Электрманфийликни Л. Полинг услубида ҳисоблаш 139
V.4. Кимёвий боғланиш турлари 140
V.5. Ион боғланиш 143

V.6. Ковалент боғланиш 145
V.7. Ковалент боғланиш энергияси 146
V.8. Ковалент боғланишнинг хоссалари 147
V.9. II давр элементлар молекулаларининг атомлардан ҳосил бўлиши 149
V.10. Электрон орбиталларнинг гибридланиши 152
V.11. Қутбли (поляр) боғланиш 155
V.12. Металл боғланиш 157
V.13. Якка, қўш ва каррали боғланишлар 158
V.14. Донор-акцептор боғланиш 160
V.15. Делокаллашган π-боғланиш ҳақида тушунча 163
V.16. Водород боғланиш 165
V.17. Валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар усули 166
V.18. Ионларнинг қутбланиши 187
V.19. Валент қобиғидаги электрон жуфтларнинг молекула геометриясига таъсири 192
V.20. Молекулалараро Ван-дер-Ваальс кучлари 197
V.21. Атом ядросининг эффектив заряди 199
V.22. Атом ва ион радиуслари 201
Хулосалар 208
Савол ва топшириқлар 210

VI БОБ. **Кимёвий кинетика ва кимёвий мувозанат**

VI.1. Реакция тезлиги 211
VI.2. Реакция тезлигига концентрациянинг таъсири 212
VI.3. Масалалар таъсири қонуни 213
VI.4. Реакция тезлигига температуранинг таъсири 214
VI.5. Кимёвий реакциянинг активланиш энергияси 216
VI.6. Активланиш энергиясини ҳисоблаш 218
VI.7. Занжирли реакциялар 219
VI.8. Оддий ва мураккаб реакциялар 220
VI.9. Катализ 223
VI.10. Кислота-асос ва оксидловчи-қайтарувчи катализаторлар 227
VI.11. Қайтар ва қайтмас реакциялар 229
VI.12. Кимёвий мувозанат константаси 231
VI.13. Гетероген системаларда бўладиган кимёвий мувозанатлар 232
VI.14. Кимёвий мувозанатнинг силжиши 234
VI.15. Мувозанатга температуранинг таъсири 236
Хулосалар 237
Савол ва топшириқлар 238

VII БОБ. Кимёвий жараёнлар энергетикаси

VII.1. Кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти 239
VII.2. Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги 242
VII.3. Гесс қонуни 242
VII.4. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва энтропия 246
VII.5. Кимёвий реакцияларнинг йўналиши 248
VII.6. Энтропия ва энтальпия факторлари 253
VII.7. Асосий тушунчалар 253
VII.8. Термокимёнинг асосий тушунчалари 255
VII.9. Ички энергия билан энтальпия орасидаги боғланиш 256
VII.10. Термодинамик катталикларни ҳисоблаш 256
VII.11. Реакциянинг йўналиши 259
Хулосалар 261
Савол ва топшириқлар 263

VIII БОБ. Сув ва эритмалар

VIII.1. Табиатда сув 264
VIII.2. Сувни тозалаш 265
VIII.3. Сув молекуласининг тузилиши 267
VIII.4. Сувнинг физик хоссалари 269
VIII.5. Сувнинг кимёвий хоссалари 274
VIII.6.1. Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар 276
VIII.6.2. Эритмалар концентрацияси 278
VIII.6.3. Тўйинган эритма 281
VIII.6.4. Эрувчанлик 282
VIII.6.5. Моддаларнинг эриш иссиқлиги 284
VIII.7. Эритмаларнинг хоссалари 286
VIII.7.1. Эритмаларнинг буғ босими 289
VIII.7.2. Ф. Раулнинг биринчи (тонометрик) қонуни 289
VIII.7.3. Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари. Раулнинг иккинчи (эбулиоскопик ва криоскопик) қонуни 291
VIII.7.4. Эритмалар табиати ҳақидаги назариялар 293
Хулосалар 294
Савол ва топшириқлар 295

IX БОБ. Электролитлар эритмалари

IX.1. Электролитик диссоциланиш 296
IX.2. Диссоциланиш даражаси 300
IX.3. Кучли ва кучсиз электролитлар 303

IX.4. Суюлтириш қонуни 304
IX.5. Электролитлар эритмаларида борадиган реакциялар 307
IX.6. Сувнинг электролитик диссоциланиши 309
IX.7. Водород кўрсаткич 310
IX.8. Индикаторлар 312
IX.9. Тузларнинг гидролизи 314
IX.10. Гидролиз даражаси ва гидролиз константаси 316
IX.11. Амфотер гидроксидлар 320
IX.12. Элемент гидроксидларининг диссоциланиши билан уларнинг баъзи хоссалари орасидаги боғланиш 321
IX.13. Эрувчанлик кўпайтмаси 325
IX.14. Кучли электролитларнинг электростатик назарияси 328
IX.15. Туз эффекти (бир тузнинг эрувчанлигига бошқа «бегона» тузларнинг таъсири) 330
IX.16. Кислота ва асослар назариялари 331
IX.16.1. Аррениус назарияси 332
IX.16.2. Сольво-система назарияси 333
IX.16.3. Кислота ва асосларнинг кимёвий назарияси 334
IX.16.4. Протолитик назария 335
IX.16.5. Кислота ва асосларнинг электрон назариялари 336
IX.16.6. «Қаттиқ» ва «юмшоқ» кислота ва асослар назарияси 338
Савол ва топшириқлар 340

X БОБ. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

X.1. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари 341
X.2. Оксидланиш даражаси ..... 34[illegible]
X.3. Валентлик 344
X.4. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турлари 347
X.5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси тенгламаларини тузиш 348
X.6. Электрокимёнинг асосий тушунчалари 357
X.6.1. Металларнинг кучланиш қатори 357
X.6.2. Стандарт электрод потенциали 357
X.6.3. Водород электрод 360
X.6.4. Гальваник элементлар 361
X.6.5. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали 364
X.6.6. Аккумуляторлар 372
X.6.7. Ёқилғи элементлари 373
X.6.8. Металлар коррозияси 375
X.6.9. Электролиз 378
Савол ва топшириқлар 384

XI БОБ. Координацион бирикмалар

XI.1. Умумий тушунчалар 385
XI.2. Координацион бирикмаларни олиш 389
XI.3. А. Вернер назарияси 391
XI.4. Координацион бирикма ҳосил қилувчилар ва лигандлар 396
XI.5. Координацион бирикма хиллари 399
XI.6. Металларнинг кластерлари 407
XI.7. Координацион бирикмалар синфлари 410
XI.8. Координацион бирикмаларда изомерия ҳодисаси 413
XI.9. Координацион бирикмаларни номлаш 423
XI.10. Координацион бирикмалар кимёсининг муҳим қоидалари .. 424
XI.11. Координацион бирикмаларда кимёвий боғланиш табиати 430
XI.11.1. Электростатик (Коссель ва Магнус) назарияси 431
XI.11.2. Ковалент боғланиш назарияси 432
XI.11.3. Валент боғланишлар назарияси 433
XI.11.4. Кристалл майдон назарияси 438
XI.11.5. Молекуляр орбиталлар назарияси [молекуляр орбиталлар усули — (МОУ)] 443
XI.11.6. Молекуляр орбиталлар усулига асосланиб координацион бирикмаларнинг энергетик диаграммасини тузиш 444
XI.11.7. Координацион бирикмаларда датив боғланиш 447
XI.12. Координацион бирикмалар геометрияси 451
XI.13. Координацион бирикмаларнинг барқарорлиги 451
XI.14. Координацион бирикмаларнинг аҳамияти ҳақида қисқа маълумотлар 457
Хулосалар ва баъзи қўшимчалар 466
Адабиётлар рўйхати 470
Предмет кўрсаткич 471